№ 10. Rok I.

# PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY.

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNEMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-r. St. Weila, ze współudziałem D-r. A. J. Goldsobla i D-r. St. Tarczyńskiego.

## Fabrykacja kwasu cytrynowego.

Kwas cytrynowy należy do rzędu produktów chemicznych, które w stanie naturalnym dostarcza nam najznakomitsze laboratorjum, bo przyroda sama, a w szczególności świat roślinny. Otrzymywanie kwasu tego syntetycznie w naszych laboratorjach jest dotychczas li tylko teoretyczną operacją i nie ma zastosowania technicznego. Nie znaczy to jednak, aby przy takim układzie rzeczy chemik nie miał nic do powiedzenia lub zrobienia. W przeciwnym razie bowiem potwierdziłby pospolite zdanie ludzi praktycznych, dla których wiedza ścisła i teorja nie są tam potrzebne, gdzie automatyzm i ślepa praktyka pożytek i korzyść osiągają łatwo.

Większą część kwasu cytrynowego otrzymujemy z soku cytryn, dojrzewających w krajach podzwrotnikowych, a zwłaszcza na Sycylji i Jamajce. Drzewo cytrynowe kwitnie przez cały rok, a w ciągu tego czasu 3 razy odbywa się zbiór owoców, mianowicie od końca lipca do połowy września, w listopadzie i w styczniu. Warunki ekonomiczne, a zwłaszcza dobra organizacja wywozu za granicę i brak opału we Włoszech, złożyły się w ten sposób, że kraj, dostarczający cytryny całemu światu prawie, sam kwasu cytrynowego na większą skalę nie wyrabia. Do tego stopnia, że rząd włoski przed kilkoma laty (1908) ofiarowywał 200 tysięcy lirów temu, kto zechce na miejscu założyć większą fabrykę kwasu, mało jest wszakże prawdopodobieństwa, aby kto się tego podjął. Włochy, wobec tego, w dalszym ciągu konsumują kwas, wyrabiany z soku cytryn Sycylji, a przychodzący z Anglji i Niemiec.

Niestety, sytuacja podobna często się zdarza w przemyśle chemicznym, o czem i sami wiemy bardzo dobrze. W poszczególnym przypadku, który nas teraz zajmuje, może się jednak zdarzyć, że będziemy w stanie technicznie sami wyrabiać kwas cytrynowy z owoców, które w dużej ilości znajdujemy u nas, chociaż nie będą to w tym już razie cytryny. Badania w tym kierunku rozpocząłem od niedawna, a tymczasem teoretyczne ścisłe rozważania dają mi zapewnienie, że zagadnienie rozwiązanem być może, wymaga jednak jeszcze dłuższych zabiegów praktycznych z mojej strony.

W artykule niniejszym ograniczę się jedynie na zobrazowaniu tych sposobów wyrobu, jakie są w powszechnem użyciu, a więc z soku cytryn i przez fermentację, gdyż gruntowne zapoznanie się z niemi musi być podstawą wszelkich dalszych ulepszeń.

*Sok z cytryn.* Dobry sok zawiera przeciętnie od 6—7% kwasu cytrynowego, prócz alkoholu, soli mineralnych, a także protein i celulozy, utrudniających otrzymanie kwasu bezpośrednio w stanie czystym. Wyciśnięty sok dość prędko zaczyna fermentować, na skutek czego z cukrów powstaje alkohol. Jednocześnie prawie sok się klaruje przez strącenie ciał śluzowych, opadających na dno naczynia. Sok z cytryn neapolitańskich ma być bogatszy w kwas cytrynowy od soku cytryn z Messiny i Palermo, i najbardziej zbliżony do najlepszego, którym jest sok cytryn z Jamajki. Pewna część soku zostaje wywożona wprost z Sycylji, ale daleko większa ulega na miejscu przeróbce na cytrynian wapnia, według starej i nieudoskonalonej metody.

Od niedawna zaczęto używać w Sycylji nowego sposobu oddzielania soku z cytryn, już nie przez wyciskanie, lecz przez odcentryfugowywanie. Owoce, obrane ze skórki, pokrajane są w kawałki i puszczone na wirówkę. Wydajność soku jest nawet większa nieco, niż w sposobie dotąd praktykowanym. Sok klaruje się szybciej a i części oddzielone łatwiej jest zebrać. Wreszcie, co się zdarza często przy wyciskaniu, sok nie posiada gorzkiego smaku, pochodzącego od rozgniecionych ziarnek owocu. Smak naturalnego soku cytrynowego jest zupełnie odmienny od roztworu kwasu cytrynowego, a zapach naturalny dla znawców różni się też wiele od zapachu skórki cytrynowej.

Dla nadania soku odporności od fermentacji, często dodają rozmaitych ciał, jak wyskoku, kwasu mrówkowego, salicylowego lub borowego. Ścisłe doświadczenia wykazały niezbicie, że sok nabiera dostatecznej wytrzymałości przez pasteurizację czyli nagrzanie do 63—65° w ciągu dwóch godzin przez dwa następujące po sobie dnie. Prosty ten sposób sterylizacyjny nie przyjął się jak dotąd w wielkich fabrykach i w praktyce dalej stosują dodawanie środków antyseptycznych.

*Kwas cytrynowy z soku cytryn.* Fabrykacja w ogólnym zarysie przebiega w następujący sposób. Naturalny sok zobojętniamy na gorąco wapnem lub zawiesiną kredy: wytworzony cytrynian wapna mniej rozpuszczalny na gorąco niż na zimno, kilkakrotnym przemyciem gorącą wodą uwalniamy od ciał obcych i domieszek, wreszcie przez dodanie kwasu siarkowego tworzymy nierozpuszczalny $CaSO_4$ i roczyn wolnego kwasu cytrynowego, który krystalizuje po zagęszczeniu.

Większa część soku cytrynowego, jak wyżej już zaznaczyłem, wywożona zostaje z Sycylji, ale zwykle w formie cytrynianu wapnia, czyli w postaci zabarwionego proszku, zawierającego do 60% kwasu cytrynowego. Kiedyś wapno, potrzebne do zobojętnienia, sprowadzano z Anglji, dziś pochodzi ono z Wenecji, gdzie w tym celu wypalają odpadki marmuru i w stanie dobrze zmielonym wysyłają do Sycylji. Zresztą zamiast węglanu wapnia (kredy) można użyć węglan baru (witherytu), a ma to tę przewagę, że wówczas dla wydzielenia kwasu cytrynowego nie potrzeba zadawać nadmiaru kwasu siarkowego, jakoteż otrzymany $BaSO_4$, mniej rozpuszczalny od $CaSO_4$, jest zarazem bardziej cennym produktem. Perret wreszcie, zaleca stosować MgO dla zobojętnienia soku, który przez gotowanie łatwo jest wydzielić.

Przy użyciu wapna dla rozkładu cytrynianu dodać trzeba zwykle nadmiaru $H_2SO_4$, a to z powodu, że mogący się wytworzyć kwaśny cytrynian wapnia wstrzymałby zupełnie krystalizację kwasu cytrynowego. Nadmiar $H_2SO_4$ nie powinien przekraczać jednak pewnej ścisłej granicy, gdyż podczas zagęszczania kwas ten łatwo oddziaływać może na kwas cytrynowy i zwęglić go.

Do roztworu kwasu cytrynowego, po oddzieleniu $CaSO_4$, dodaje się tyle żelazorodanku potasowego, aby oddzielić całe żelazo, które także przeszkadza procesowi krystalizacji. Produkt pierwszej krystalizacji bywa mocno zabarwiony, to też po części przedtem jeszcze filtruje się płyn przez węgiel kostny, uprzednio traktowany kwasem solnym. Płyn znacznie się wyświetla, dla otrzymania wszakże czystych kryształów, trzeba proces krystalizacji powtórzyć wiele razy.

Zamiast $H_2SO_4$ stosuje się także, dla otrzymania czystego cytrynianiu wapnia, kwas solny (A. Buss, D. R. P. 219.002). Surowy cytrynian powoli i częściowo wprowadza się do 3—6% HCl, poczem stopniowo dodając rozczyn cytrynianu i 10—15% HCl doprowadzamy płyn do odpowiedniej gęstości. Po odstaniu się, zagotowujemy klarowny płyn i zobojętniamy ługiem, ziemiami alkalicznemi lub ich węglanami. Odłączamy i przemywamy osad na gorąco, gdyż cytrynian wapnia rozpuszcza się w zimnej wodzie.

Nowa oryginalna metoda, różniąca się zupełnie od wyżej opisanej, datującej od Scheelego, wynaleziona została przez Restuccia z Messiny (Chem. Ztg. 1905, 236), ale o stosowaniu jej w praktyce dotąd wiele nie wiadomo. Metoda ma być bardzo prosta i polegać na działaniu rozmaitych odczynników chemicznych, wyciągających z soku cytrynowego wyłącznie tylko kwas cytrynowy, a strącających resztę składników soku. Kwas cytrynowy krystalizować ma wprost z wyciągów. Po za tym wydajność przewyższa dotychczasowe rezultaty, sięgając 90%. Odczynniki nie są drogie i do użytku potrzebne w niewielkich ilościach. Dla odbarwienia zupełnego wystarcza dodanie nieznaczej ilości węgla kostnego.

*Fermentacyjny sposób wyrobu.* Wehmer z Hanoweru pierwszy ogłosił spostrzeżenie w 1892 r., że kwas cytrynowy tworzy się podczas fermentacji glukozy w obecności grzybków Citromyces pfefferianus i glaber. Patent jego wzięty w dwa lata później objaśnia, że wystarczy w tym celu wystawić pod działanie owych grzybków roztwór, zawierający od 3—30% sacharozy, fruktozy, dekstrozy lub maltozy z dodaniem odżywczych soli mineralnych. Wówczas po upływie 8—14 dni ciała organiczne zmienione zostają w zwykłej temperaturze na kwas cytrynowy. Grzybek rozwija się na powierzchni płynu, gdzie wolnego kwasu cytrynowego może się zebrać do 10% i więcej. Obecność kwasu cytrynowego nie wpływa na przemianę glukozy i w odpowiednich warunkach można 50% glukozy zamienić na kwas cytrynowy. Dla otrzymania kwasu cytrynowego technicznie czystego, drogą fermentacyjną, wystarcza związać wytwarzający się wolny kwas dodawaniem wapna; cytrynian wapnia opada w grubych soplach. Przygotowanie kwasu trwa dość długo, ale preparat otrzymany jest zwykle czysty. Udoskonalenie techniczne w pierwszym rzędzie polegać winno na przyśpieszeniu procesu fermentacyjnego, gdyż w tym tempie, jak się teraz odbywa, ograniczonym jest zakres stosowania tej metody.

Z badań Mazé i Perriera (Ann. de l'Institut Pasteur, 1904, 553) wynika, że kwas cytrynowy wytwarza się pod działaniem Citromyces nie syntetycznie, lecz przez rozkład desasymilacyjny w obecności takich pokarmów, jak cukier, gliceryna i alkohol. Twierdzą oni, że kwas wytwarza się na skutek zubożenia odżywki w asymilacyjny azot i że wogóle, organizmy roślinne wobec braku pożywienia mineralnego, jak w wypadku Citromyces, wyrabiają kwasy organiczne, których obecność może jednocześnie świadczyć o powstrzymaniu rozwoju rośliny czy owocu. Późniejsze badania Mazé (Ann. de l'Inst. Pasteur, 23,830) wykazały, że kwas cytrynowy tworzy się nietylko przez brak N, lecz także Fe, P, Zn i K.

W dalszym ciągu Buchner i Wüstenfeld (Biochem. Ztschr. 1909, 395) dowiedli niezbicie, że dla otrzymywania większych ilości kwasu cytrynowego z glukozy, niezbędne jest dodanie węglanu wapna (kredy). Najlepsze rezultaty otrzymali przez użycie niegłębokich warstw płynu i podaniu bardzo nieznacznej ilości pokarmu azotowego. Cienkie powłoki grzybków dają stosunkowo daleko większą wydajność kwasu, niż grube.

Prócz dwóch powyżej nazwanych rodzajów grzybków znane są inne, posiadające, chociaż w nieco mniejszym stopniu, tę samą własność zamiany cukru na kwas cytrynowy. Penicillium luteum, z rodzaju Citromyces, który Wehmer też morfologicznie określił, i Mucor piriformis Fisch., są dwa najważniejsze jeszcze grzybki, interesujące technikę tego przemysłu. (d. n.).

*Inż. Roman Alpern.*

# Nowe gałęzie przemysłu chemicznego.

## Sztuczna kamfora.

podług dr. E. Böckera opracował dr. A. J. Goldsobel.

Kamfora, $C_{10}H_{16}O$, stanowiąca w swej modyfikacji prawo-skrętnej [1]) główną część składową olejku kamforowego, otrzymywanego z drzewa „Laurus Camphora" za pomocą destylacji parą wodną, otrzymywaną bywa w znacznych ilościach przeważnie w Japonji (Hainan i Formoza) i Chinach południowych przez odpowiednie traktowanie olejku surowego (odprasowywanie, wymrażanie i odcentryfugowanie). Jest to masa krystaliczna o silnym przenikliwym zapachu; topi się w 178°, wrze w 209°; kąt polaryzacji oznaczony w roztworze wyskokowym wynosi 44°. Jest ona ketonem rzędu terpenów; znajduje się w blizkim związku z borneolem i izoborneolem, dwoma alkoholami izomerycznymi rzędu terpenów, powstającymi przez redukcję kamfory i przemieniającymi się na nią z powrotem na drodze utlenienia.

Dawniej kamfora znajdowała przeważnie zastosowanie do zabezpieczenia odzieży od owadów i w medycynie, obecnie zaś posiada wielkie znaczenie techniczne, jako doskonały rozpuszczalnik azotanów celulozy (nitroceluloz) w fabrykacji celuloidu. Zwiększony popyt wywołał znaczne podrożenie naturalnej kamfory, a gdy w r. 1899 Japonja ustanowiła monopol państwowy obejmujący całą jej produkcję kamfory, wytworzenie tego

[1]) Kamfora lewo-skrętna występująca nader rzadko w przyrodzie nie posiada znaczenia praktycznego.

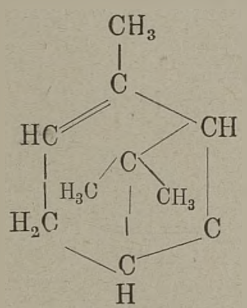
[1]) Journ. de pharm. et de Chim. 2,214.

ciała na drodze sztucznej stało się kwestją nader ważną.

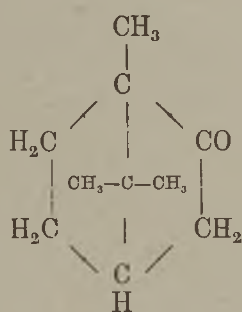
Możliwość wytwarzania sztucznej kamfory, któraby była w stanie współzawodniczyć z naturalną istniała wcześniej nawet, nim sprawa ta nabrała większego znaczenia dla techniki. Naukowe badania wskazały bowiem drogi przejścia od taniego eterycznego olejku krajów zachodnich, jakim jest terpentyna, do kamfory i ich wyniki przeszły w pierwszych latach bieżącego stulecia do przemysłu. Niemcy, Francja, Anglja i Ameryka uczestniczyły w rozwiązaniu tego problematu, do czego wielce zachęcały wysokie ceny, dyktowane przez Japonję, niedoceniającą widocznie początkowo grożącej jej konkurencji. Już w r. 1905 pojawiła się w Niemczech kamfora otrzymana na większą skalę. Odtąd datuje ciągła zniżka cen zarówno produktu naturalnego jak sztucznego, wywołana przez ich wzajemne współzawodnictwo.

Przejście od terpentyny, a właściwie jej głównej części składowej terpenu, pinenu do kamfory jest przykładem licznych i nieraz nader złożonych przemian, które cechują zwłaszcza chemję terpenów i ich pochodnych. Przeto nietylko strona gospodarcza problematu sztucznej kamfory, lecz niemniej sposób jej naukowo-technicznego rozwiązania zasługuje na szczególną uwagę. Wszakże w tym wypadku przemysł chemiczny zetknął się po raz pierwszy z trudnościami związanemi z przeprowadzeniem subtelnych reakcji w rzędzie terpenów przy wskazanej tu jedynie pracy w większych rozmiarach. Szczęśliwe przezwyciężenie tych trudności udało się, o ile się zdaje tylko niewielu firmom.

Z porównania wzoru cząsteczki pinenu $C_{10}H_{16}$ z wzorem kamfory $C_{10}H_{16}O$ wynika, że w rzędzie reakcji niezbędnych do przemiany pierwszego na drugą musi być i utlenienie. Że jednak poza utlenieniem zachodzić tu muszą i inne jeszcze przemiany wnioskować można z wzorów budowy tych ciał:



Pinen podług Wagnera



Kamfora (Bredt)

Różnica w budowie tych dwu ciał polega na odmiennych układach pierścieni węglowych, przedstawiających dwa typy:



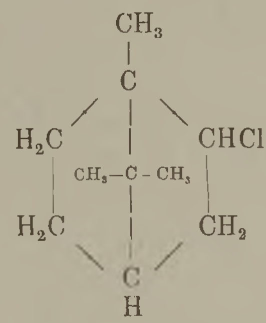
Typ pinenu



Typ kamfory

Przejście od pinenu do kamfory wymaga więc także przemieszczenia wśródcząsteczkowego. Utlenienie i przemieszczenie są temi dwiema reakcjami, za pomocą których z pinenu wytworzyć można kamforę. Liczne metody otrzymania sztucznej kamfory różnią się jednak nader mało co się tyczy reakcji utlenienia, natomiast odnośnie przemieszczenia podzielić można na dwie grupy: pierwsza posiłkuje się chlorowodorkiem pinenu tworzącym się z tegoż przez przyłączenie HCl; druga przeprowadza przemieszczenie za pomocą kwasów organicznych.

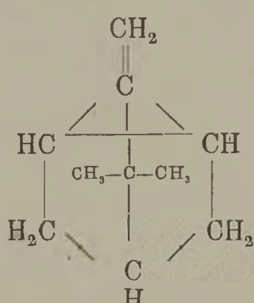
*Grupa pierwsza.* Wprowadzenie chlorowodoru w stanie gazowym do suchego pinenu wytwarza poza cieklem ciałem stały produkt przyłączenia $C_{10}H_{17}Cl$, chlorowodzian pinenu, o p. tp. +125—127°, nazwany przez swego odkrywcę Kindta w r. 1802 ze względu na zapach jaki posiada sztuczną kamforą *). Wzór tego ciała nie zawiera już pierścienia pinenu lecz pierścień kamfory:



Chlorowodzian pinenu

Tigo rodzaju przesunięcia wiązań, najprawdopodobniej pzebiegające po przez związki pośrednie, nie są bynajmej rzadkiem zjawiskiem w dziedzinie terpenów.

Ponieważ atom chloru w chlorowodzianie pinenu związany jest z tym samym atomem węgla, z którym w kamforze związany jest tlen, przeto należy go przedewszystkiem usunąć. Uskutecznia się to przez działanie środków alkalicznych. Powstaje przytem węglowodór $C_{10}H_{16}$ odmienny od pinenu, a mianowicie kamfen (Berthelot 1858), ciało stałe o p. tp. +50°, podczas gdy pinen jest cieczą o p. wrzenia +162°. Budowa tego połączenia niezwykle ważnego dla syntezy kamfory, mimo licznych badań nie jest dotychczas ustalona. Niewątpliwie mamy tu do czynienia z innym układem pierściennym niż w kamforze, jakkolwiek wobec powstawania kamfenu z chlorowodzianu pinenu dawniej przypisywano mu przynależność do typu kamfory. Obecnie coraz większego prawdopodobieństwa nabiera wzór Wagnera:



Kamfen (Wagner)

Od działania niższych kwasów tłuszczowych w obecności nieznacznych ilości kwasów mineralnych (Bertram i Wahlbaum 1892) kamfen przechodzi gładko w odpowiednie estry kwasów tłuszczowych izoborneolu i borneolu $C_{10}H_{18}O$, co całą reakcję charakteryzuje jako hydratację węglowodoru nienasyconego t. j. przyłączenia cząsteczki wody do podwójnego wiązania tegoż. W danym wypadku przyłączenie wody z utworzeniem ciał typu kamfory (alkoholów izoborneolu i borneolu) musi znów przebiegać z przesunięciem wiązań.

Izoborneol jest izomeronem przestrzennym borneolu. Izoborneol i borneol dają przy utlenianiu kamforę. W niektórych sposobach omijają pozornie jedną lub kilka faz

*) Aby uniknąć nieporozumień nazwą tą nie będziemy się posiłkować w następstwie.

tego szeregu i zależnie od użytych odczynników przerabiają in statu nascendi tworzące się produkty pośrednie. Pomiędzy metodami pierwszej grupy wyłączne miejsce zajmuje przemiana pinenu w kamforę za pomocą soli magnezowych chlorowodzianu pinenu, lub kamfenu (Grignard, Bull (3) 31, 804, 1904, Houben B. 38, 3796, 1905; B. 39. 1700, 1906, A. Hene B. 39, 1127, 1906; H. 34107, H. 34971). Obydwa chlorowodziany można za pomocą metalicznego magnezu i bromku etylu przemienić w ich pochodne chlorowodzianomagnezowe $C_{10}H_{17}$ MgCl. Osobliwe te ciała przyłączają tlen z utworzeniem borneolanu chloromagnezowego $C_{10}H_{17}OMgCl$, który od działania kwasów daje mieszaninę przeważnie borneolu i izoborneolu wobec mniejszej ilości hydrodwukamfenu i kamfenu, a przez ich utlenienie powstaje optycznie czynna kamfora. Interesujące te przemiany badane zwłaszcza przez Henego nie posiadają jednak na razie ze względu na kwestję kosztu, znaczenia dla przemysłu.

Krótka charakterystyka poszczególnych sposobów.

*Otrzymywanie chlorowodzianu pinenu.* W celu osiągnięcia wysokiej wydajności stałego produktu należy pracować z zupełnie suchym pinenem i suchym chlorowodorem. Tworzący się produkt składa się z 60% ciekłego i 40% stałego chlorowodzianu. Oddzielenie stałego dokonywa się za pomocą krystalizacji. Tylko on daje kamfen, ciekły natomiast mieszaninę innych terpenów, niedających się przemienić w kamforę. (d. n.).

# O „niebezpieczeństwie" używania przy apreturze chlorku magnezu[1].

Kwestja używania przy apreturze chlorku magnezu, który w ostatnich czasach spotkał się z całym szeregiem zarzutów, skierowanych przeciwko jego szkodliwemu jakoby wpływowi na tkaniny bawełniane, od dość dawna już oczekuje rozpatrzenia z naukowego punktu widzenia.

Techniczne otrzymywanie [2]) chlorku magnezu $MgCl_2+6H_2O$ zachodzi przez oparowanie ługu macierzystego do 40° Bé i wykrystalizowania chlorku magnezu z roztworu. Otrzymana w ten sposób sól zostaje stopiona dla obezwodnienia jej, przyczem ma miejsce częściowe odszczepienie kwasu solnego:

$$MgCl_2+H_2O \rightarrow MgClOH+HCl.$$

Ważne znaczenie dla przemysłu miała kwestja usunięcia bez rozkładu związku wody zawartej w nim, która sama przez się około 53,2% całego towaru stanowi: ogrzanie soli bez topienia jej do 100° w próżni usuwa zaledwie 2 cząsteczki wody z 6, które wzór podaje, podnosząc zawartość $MgCl_2$ do 57,2% [Pat. niem. 32338 (1885)]. Natomiast przy sześciogodzinnem ogrzewaniu do 115° otrzymuje się 60,56%, do 175°—77,9% $MgCl_2$ [Pat. niem. 161662 (1903)]. Powyżej tej temperatury dopiero zaczyna się odszczepienie kwasu solnego.

Własność ta chlorku magnezu odgrywa poważną rolę już przy jego fabrykacji. Co się tyczy temperatury, przy której odszczepienie zachodzi, zdania są sporne. Brandes [3]) podaje ją na 105°, H. Grimshaw [4]) przyjmuje 117°, sądzi jednak, że i w niższych temperaturach odszczepienie może mieć miejsce. M. Casaseca starał się dowieść, że roztwory chlorku magnezu nie oddzielają wcale kwasu solnego, o ile na 1 cząsteczkę $MgCl_2$ mniej niż 6 cząsteczek wody przypada, innemi słowy roztwory chlorku magnezu nie odszczepiają wcale kwasu solnego, lecz sama sól jako taka.

Ristenpart, destylując roztwór 60 g. obojętnego chlorku magnezu w 240 ccm. wody destylowanej w kąpieli olejnej, wykazał, że już po odparowaniu 188 ccm. wody, gdy pozostaje jej jeszcze 3 razy tyle, wiele wzór wymaga, pojawiają się ślady kwasu solnego. Zachodzi to w temperaturze od 105° do 108°, w każdym razie nie niżej 105°.

Zarzucić temu można, że i poniżej 105° powstać mógłby kwas solny, któryby jednak odparował niepostrzeżenie wraz z wodą. Wprawdzie roztwór wodny kwasu solnego zgęścić można przez odparowywanie wody, np. Ristenport'owi udało się zagęścić 2‰ kwas solny przez odparowanie wody do 6‰ roztworu, inaczej jednak rzecz się ma, gdy przy oddestylowywaniu kwasu solnego zmieszamy go z czystym chemicznie chlorkiem magnezu. Wówczas, czy to z przyczyny podniesienia punktu wrzenia, czy rugowania kwasu solnego z roztworem przez chlorek magnezu — od początku destylacji odparowywanym zostaje kwas solny, co prawda w małych ilościach, ale wzmacniających się ciągle wraz ze wzrostem temperatury. Począwszy od 127° ilość oddestylowywanego kwasu solnego zaczyna maleć, dopiero nakrótko przed zupełnem stwardnieniem ogrzewanej masy koncentracja jego silnie się wzmaga.

Wogóle odszczepienie kwasu solnego nie przybiera nigdy większych rozmiarów, o czem przekonać się można gotując roztwór chlorku magnezu z oranżem metylowym, gdy ten niezmiernie wrażliwy na kwasy wskaźnik zaledwie poczyna się czerwienić przy przekroczeniu 120°.

Dla otrzymania całej ilości odszczepionego kwasu solnego stosowano długie i trwałe ogrzewanie 200 g. suchego chlorku magnezu w kolbie do frakcjonowania. Po dwudniowej destylacji otrzymano względnie drobne (1.433% HCl) ilości kwasu solnego i to przy niezwykle wysokiej temperaturze (249°). Doświadczenie to wykazało między innemi, że obecność powietrza bynajmniej nie sprzyja odszczepieniu kwasu solnego. Przepuszczenie powietrza przez ogrzewany stopniowo stop chlorku magnezu (punkt topliwości 122°) nie wywiera żadnego wpływu na ilość wydzielonego kwasu solnego.

Należało wziąć pod uwagę jeszcze i tę okoliczność, że obecność bawełny sprzyja być może rozkładowi soli, co wydaje się jednak nieprawdopodobnem wobec zachowywania się celulozy wogóle względem zapraw wszelkiego rodzaju. W tym celu Ristenport wykonał następujące doświadczenie: 41,5 *g* przędzy zostało zalanych w kolbie roztworem 200 g. chlorku magnezu w 316 ccm. wody i poddanych powolnemu ogrzewaniu na łaźni olejnej. Pierwsze ślady kwasu solnego dały się zauważyć nie niżej 121°, prawdopodobnie nawet w nieco wyższej temperaturze, gdyż termometr przy odparowywaniu nie był już zanurzonym w roztworze, lecz otoczonym źle przewodzącą ciepło bawełną. Po ostrożnem pogrążeniu termometru wgłąb bawełny odczytana temperatura podniosła się do 129°. Przy dalszem 45-minutowem ogrzewaniu odparowanem zostało 31 ccm. roztworu o zawartości 0,37% HCl. Kres doświadczeniu położył rozkład bawełny wskutek jej zwęglenia.

---

[1]) Podług Dr. E. Ristenport'a, Z. f. ang. Ch. 25, 289, 1912

[2]) Por. Gmelin—Kraut 1909, 420 ff.

[3]) Archiwum związku aptekarzy Niemiec północnych 12, 195

[4]) J. Soc. Chem. Ind. 9, 472.

Doświadczenia powyższe wykazały, że przy suchem ogrzewaniu nie niżej 121°, przy ogrzewaniu zaś wodnych roztworów nie niżej 106° należy się obawiać rozkładu. Podług poglądu Ristenport'a nawet parowanie, jakiemu poddawane są zwykle przy apreturze tkaniny, nie wpływa na odszczepianie kwasu solnego. 45 g. chlorku magnezu poddawanych zostało przez niego destylacji w strumieniu pary wodnej bez okazania najmniejszych śladów kwasu solnego. Tak samo przy destylowaniu 100 g. moltonu, zawierającego 2 g. chlorku magnezu, w strumieniu pary wodnej nie udało się zauważyć odszczepienia kwasu solnego, co wykazało, że obecność celulozy nie wpływa na rozkład $MgCl_2$.

Z punktu widzenia chemicznego Ristenport uważa obecność zasadowego chlorku magnezu przy apreturze za niemożliwą, o ile temperatura utrzymaną będzie w normalnie przyjętych granicach. Niezależnie od tego zaś czyni cały szereg prób nad działaniem chlorku magnezu oraz kwasu solnego na moc bawełny. Czterogodzinne ogrzewanie w temperaturze 100° pęczka bawełny, impregnowanej z jednej strony 2 i 5% roztworem chlorku magnezu, z drugiej kwasem solnym o zawartości 0,002 do 0,01% HCl tak, aby przędza pochłonęła około połowy całej cieczy, po wysuszeniu zatem posiadała połowę całej ilości chlorku magnezu i kwasu solnego, zawartej w roztworze, nie wywarło najmniejszego szkodliwego wpływu na włókna. Moc przędzy pozostała przez cały ciąg procesu bez zmiany. zwiększyła się tylko rozciągliwość włókien, zapewne wskutek zwiększenia stopnia ich wilgotności.

Pewne uszkodzenia bawełny zaznacza się dopiero w 128° lub wyższych temperaturach, których stosowanie wyłączone jest jednak w przemyśle. Zresztą nieimpregnowana bawełna, ogrzewana przez czas dłuższy w wysokiej temperaturze wykazuje również pewne osłabienie mocy oraz sprężystość włókien.

Dalsze próby czynione były przez Ristenport'a nad dwoma kawałkami tkaniny bawełnianej, z których jeden zanurzonym był w roztworze chlorku magnezu, drugi w roztwór kwasu solnego, oba o tej samej koncentracji. Podniesienie temperatury ze 100 do 108° i utrzymanie jej na tej wysokości w ciągu 35 minut, nie wykazało osłabienia włókien obu tkanin, również jak 55-minutowe ogrzewanie ich w 113°. Natomiast stopniowo podnosząc temperaturę do 120° i utrzymując ją na tym poziomie przez 5 godzin, Ristenport zauważył pewne nadwątlenie tej tkaniny, która impregnowaną była chlorkiem magnezu, podczas gdy poddano działaniu kwasu solnego nie uległa żadnej widocznej zmianie.

Analogiczne zjawiska powtarzały się przy próbach, robionych nad bawełną, zawierającą oprócz chlorku magnezu i inne substancje, używane przy apreturze, jak mąka kartoflana, sól gorzka, gliceryna, dekstryna i t. p. Na takim kawałku tkaniny bawełnianej, zawierającym około 2% $MgCl_2$, przez Ristenpart'a trzymanym 1 minutę w kotle parowym, 1 minutę poddanym działaniu strumienia pary wodnej, przepuszczonej przez rurę miedzianą, wreszcie ogrzewanym w ciągu godziny w 103° nie udało się zauważyć najmniejszego uszkodzenia. Dopiero przy przekroczeniu granicy 106° podczas ogrzewania występuje w całej pełni niszczące działanie chlorku magnezu. Inne środki, stosowane w apreturze nie wywierają ani ochronnego ani szkodliwego wpływu na impregnowaną chlorkiem magnezu bawełnę.

Nie poddawany działaniu wysokiej temperatury pas tkaniny bawełnianej o szerokości 10 ccm. wytrzymuje ciężar 38,7 kg., ogrzewany w 65° — 36,4 kg. Dalsze podnoszenie temperatury osłabia wogóle moc włókien, natomiast jednominutowe parowanie, a także zwilżenie tychże przed ogrzewaniem, powiększa ich wytrzymałość.

Wysokie temperatury są wogóle nieodpowiednie dla bawełny, gdyż, jak stwierdził H Hoffman tkaniny bawełniane nie powinny być ogrzewane powyżej 100°, albowiem już w 90° celuloza ulegają zmianie chemicznej. Badanie Schwalbe'a oraz Ristenpart'a wykazały, że przy dalszem podnoszeniu temperatury zachodzi coraz to większy rozkład celulozy, na który wskazuje coraz wyraźniej występujące żółte zabarwienie. Obecność powietrza nie ma przytem żadnego znaczenie.

Rezultaty dotychczasowych badań nad rolą, jaką odgrywa chlorek magnezu w apreturze tkanin bawełnianych, dadzą zreasumować się w następujących słowach:

1. Wodny roztwór chlorku magnezu nie rozkłada się poniżej 106°, nawet w obecności nadmiaru powietrza lub strumienia pary wodnej, ani też w obecności celulozy oraz środków normalnie używanych w apreturze.
2. Ilość kwasu solnego odszczepionego poniżej 249° jest wogóle bardzo nieznaczna; stanowi około 2% stosowanego chlorku magnezu.
3. Szkodliwy wpływ chlorku magnezu w apreturze może nastąpić dopiero w 106°. Bawełna może być bez szkody poddawana działaniu swobodnej pary wodnej i powinna być za pomocą takiej pary wodnej „destylowana".
4. Wysoka temperatura — przy dłuższem działaniu — nadwątla bawełnę, odciągając z niej wilgoć. 100° powinno być uważane za temperaturę graniczną, w której bawełna może być suszoną.
5. Przy zastosowaniu wyżej wymienionych ostrożności chlorek magnezu używanym być może do apretury tkanin bawełnianych, o ile jednak te ostatnie nie mają być poddawane później działaniu wysokich tempertur.

Nieostrożność zwykle też bywa przyczyną skarg, jakie się na szkody, wywierane przez chlorek magnezu, podnoszą. *Z. S.*

# Współczesny rozwój przemysłu mydlarskiego oraz otrzymywanie surowej gliceryny.

(*Dok.*)

Wielką zaletą metody Twitchell'a jest prostota aparatury. Gotowanie zachodzi przez proste wprowadzenie pary wodnej do otwartej kadzi drewnianej, przykrytej takąż pokrywą, osłaniającą od dostępu powietrza. Okazało się bowiem, że przy dostępie powietrza ciała tłuszczowe łatwo brunatnieją w obecności reaktywu w kwaśnym roztworze. Dopiero po ukończonym rozkładzie i zneutralizowaniu masy za pomocą węglanu baru wpływ powietrza przestaje być szkodliwym.

Ogłoszony przed rokiem patent zjednoczonych zakładów chemicznych w Charlottenburgu podaje nowy reaktyw t. zw. „Pfeilringspalter", którego stosowanie dało podług opinji fachowego pisma „Der Seifenfabrikant" (1912, № 1) jaknajlepsze rezultaty co do zabarwienia i stopnia rozkładu kwasów tłuszczowych. Emulsję wywołują usiarczone alkohole woskowe, pochodzące z tłuszczów, wydobywanych z wełny.

Sposób rozkładania tłuszczów za pomocą fermentu, w którym przed 9 laty pokładano wielkie nadzieje, wbrew oczekiwaniom nie uległ zbyt wielkiemu rozpowszechnieniu. Metoda ta oparta jest na działaniu pewnego enzymu, otrzymywanego z nasion rącznika, który podług

Connstein'a i Hoyer'a pod wpływem pewnych aktynatorów np. kwasów lub siarczanu magnezu powoduje rozkład ciał tłuszczowych. Przy traktowaniu tłuszczów w temperaturze 20—30° t. zw. mlekiem fermentacyjnem, produktem wypławienia z nasion rącznika, w obecności któregokolwiek z wyżej wspomnianych aktynatorów, otrzymuje się emulsję, którą pozostawia się w spokoju, mieszając od czasu do czasu, na 2 dni. Po ukończeniu rozkładu przez gotowanie z kwasem siarkowym i parą wodną ciecz ulega rozdzieleniu. Kwasy tłuszczowe spływają na jej powierzchnię, woda zaś z gliceryną opada na dno naczynia. Warstwę środkową stanowi mieszanina tłuszczów, gliceryny i fermentu. Trudność dalszego przerabiania właśnie tej warstwy tłuszczowej jest jedną z przyczyn, które przeszkodziły rozpowszechnieniu metody powyższej. Następnym momentem jest trudność otrzymania dobrej emulsji wobec wrażliwości tej reakcji, podobnie jak wszystkich innych reakcji biochemicznych, na wszelkie wpływy zewnętrzne. Najmniejsze odchylenie od temperatury najkorzystniejszej w górę lub w dół wpływa na rezultat rozkładu. Momenty te nabierają znaczenia, zwłaszcza przy przerabianiu trudno topliwych tłuszczów, jak olej palmowy lub łój, do których metoda powyższa prawie zupełnie się nie nadaje. Otrzymywana gliceryna dawniej, gdy nie znano jeszcze sposobów przygotowywania mleka fermentacyjnego, a operowano prymitywnie zmielonemi nasionami rącznika, była silnie zanieczyszczona produktami ekstrakcji. Wielkim postępem było wyprowadzenie mleka fermentacyjnego. Jedną z ważniejszych zalet metody powyższej jest to, że przy stosowaniu jej tłuszcze nie podlegają długotrwałemu ogrzewaniu, przez co otrzymane kwasy tłuszczowe są równie jasnej barwy jak tłuszcze obojętne, z których rozkłady powstały. Sposób rozkładania tłuszczów za pomocą fermentu nadaje się zwłaszcza dla tych fabryk, których zadaniem jest otrzymywanie jasno zabarwionych mydeł, i które przytem przeważnie ciekłe oleje przerabiają (np. fabryki, których przetwory znane są w handlu pod nazwą mazistych mydeł salamoniakowych lub mydeł srebrowych). Najlepsze rezultaty otrzymano przez rozkładanie oleju bawełnianego, który przy innych metodach przeróbki mało zadawalające dawał rezultaty.

Metoda otrzymywania gliceryny Krebitz'a polega na zmydleniu tłuszczów z równoważną ilością wapna, względnie z jego małym nadmiarem. Otrzymane w ten sposób pulchne, porowate mydło wapienne ulega sproszkowaniu w młynie. Wymywanie gliceryny z proszku odbywa się w specjalnych aparatach, pozostałe mydło wapienne gotuje się z sodą w obecności soli, przyczem tworzy się mydło sodowe oraz osad węglanu wapniowego. Powstawanie tego osadu kwestjonowało możliwość przeprowadzenia całej metody, ponieważ porywał on z sobą znaczne ilości mydła. Dopiero, gdy Krebitz'owi udało się za pomocą wymywania osadu otrzymać całą zawartość w nim mydła z powrotem, rozpowszechnieniu metody nie stało już nic na przeszkodzie i rzeczywiście znalazła ona zastosowanie w dużej ilości fabryk.

Otrzymana za pomocą sposobu Krebitz'a gliceryna przedstawia dość silnie rozcieńczony roztwór, który zagęszcza się następnie przez odparowanie i odbarwia za pomocą węgla kostnego lub innych środków bielących. Zagęszczanie gliceryny odbywało się dawniej w odkrytych panwiach, przyczem strata gliceryny dochodziła 10% lub nawet więcej. Obecnie gotuje się ją w otwartych panwiach aż do 12° Bé, dalsze zaś odparowywanie odbywa się w zamkniętych aparatach próżniowych aż do otrzymania 28° Bé. Większe fabryki stosują również znane w cukrownictwie tężnie trzydziałowe. Nietylko sposób Krebitz'a, lecz i wszystkie inne metody rozkładania tłuszczów dają możność fabrykom zastąpienia przy zmydlaniu drogiego ługu sodowego tańszym węglanem sodu. Jeżeli 100 *kg* ługu kosztuje 22 marki, to taka sama ilość sody warta będzie zaledwie 9 marek. Koszt zmydlenia 100 *kg* kwasów tłuszczowych za pomocą ługu sodowego wynosi 4 marki, za pomocą sody 2,25 marek. Pomimo wielu stron dodatnich zmydlanie za pomocą sody przez czas dłuższy nie znajdowało rozpowszechnienia w mydlarstwie wobec niedokładności metod fabrycznych. Jeżeli bowiem wprowadzić, jak to czyniono początkowo, roztwór sody do kwasów tłuszczowych, a nie odwrotnie, jak praktykowanem jest obecnie, to otrzymane rezultaty nie będą zadawalającemi wobec wytworzenia kwaśnych mydeł wskutek nadmiaru kwasów tłuszczowych. Druga trudność, polegająca na silnem pienieniu się masy przy wywiązywaniu kwasu węglowego, obecnie usuniętą została przez stosowanie pary wodnej. Wielkim postępem w dziedzinie mydlarstwa w ostatnich 8 latach było wprowadzenie sztucznego ochładzania ciekłego i gorącego mydła. Dawniej wlewano ciekłe mydło do dużych żelaznych form o zawartości 1000 do 5000 *kg*, gdzie podlegało powolnemu ostudzeniu. Oczywiście zabierało to sporo czasu i w gorącej porze roku nieraz potrzeba było 2 i 3 tygodni na to, by masa, zawarta wewnątrz form uległa zupełnemu stwardnieniu. W ten sposób w każdej fabryce musiały znajdować się wielkie ilości mydła na składzie. Dziś fabrykacja dowolnego gatunku mydła ziarnistego nie zabiera więcej niż 3 dni czasu. Pierwszy poświęcony jest procesom gotowania, w ciągu drugiego mydło powoli osadza się w kotle, w trzecim dniu ostudza się je w specjalnych maszynach, kraje w kawałki i pakuje. Mydła klejowe, które nie wymagają wysalania można przygotować w ciągu jednego dnia.

Pierwszy znany sposób ochładzania mydła podany został przez inżyniera Schnetzer'a z fabryki mydeł w Aussig. Ostudzanie ciekłych mydeł odbywało się w aparatach, przypominających budową swą maszyny do wylewania. Mydło twardniało w blaszanych rurach o prostokątnym przekroju na niewielkie kawałki, odpowiednie do sprzedaży. Pomimo dogodność tę jednak system Schnetzer'a został zarzuconym, gdyż przy dłuższem leżeniu powierzchnia kawałków mydła stawała się wklęsłą, a przekrój ich wykazywał niejednorodność budowy, składającej się z koncentrycznych elips, wskutek zastygania warstwami.

Szczęśliwszym w rozwiązaniu tego problematu był Rudolf Balhorn we Wrocławiu, którego sposób ostudzania mydeł polega na napełnieniu ciekłem mydłem form kartonowych, przeznaczonych do sprzedaży. W opakowaniu papierowem mydło zastyga w ciągu 4 godzin na twardą masę. Naturalnie wykonanie tego sposobu zyskuje znacznie przy zastąpieniu pracy ręcznej odpowiedniemi maszynami, napełniającemi formy papierowe. Balhorn podał model specjalnie zbudowanej w tym celu maszyny. Ciekłe mydło znajduje się w rodzaju skrzyni, skąd za pomocą pompy zostaje przepompowywanem do form kartonowych. Objętość pompy regulowaną jest za pomocą specjalnego mechanizmu, tak że jednorazowe napełnienie jej odpowiada ściśle zawartości pojedyńczego pakietu mydła. Formy papierowe, znajdujące się w specjalnem pudle, za pomocą łańcucha posuwane są pod wylotem pompy. Pudło to porusza się po stole, z którego końca, już napełnione, zostaje usunięte przez jednego robotnika, podczas gdy inny z drugiej strony nowe pudło z pustemi formami na łańcuch nakłada. Niestety stosowanie tego sposobu ograniczonem jest przez wymagania kupującej publiczności, która przywykła naby-

wać tylko droższe gatunki mydła w opakowaniu kartonowem; a tańsze mydła chętniej kupuje nieopakowane, chcąc się naocznie o ich twardości i kolorze przekonać.

Największe rozpowszechnienie w technice osiągnęła metoda ostudzania mydła w cienkich płytach. Pierwsza maszyna zbudowana w tym celu przez fabrykanta mydła Klumpp'a w Lippstadcie miała postać zwyczajnej prasy do kopjowania, ochładzanej zimną wodą. Gorące ciekłe mydło dostawało się pod prasę, tam pod ciśnieniem hydraulicznem zastygało. Otrzymane w ten sposób dwie płyty były krajane na mniejsze części za pomocą specjalnych maszyn. Jedyną wadą prasy Klumpp'a było to, że mogła być użytą tylko dla małych ilości mydła i dlatego znajdowała zastosowanie na niemieckich fabrykach. Obecnie udoskonalono ją przez dodanie do poziomej komory ochładzającej kilku komór pionowych i zastąpienie ciśnienia hydraulicznego sprężynowem. Prasa Klumpp'a ma tę zaletę, że grubość płyt mydła może być w niej regulowaną przez odpowiednie ustawienie komór.

W fabrykach o bardziej jednostajnej produkcji, gdzie przygotowywane są duże ilości płyt mydła tej samej grubości, używane są maszyny innego typu, w których następują naprzemian po sobie komory ochładzane wodą oraz otwarte ramy. Przestrzeń, w której mydło zastyga ograniczone jest przeto ramą oraz przedniemi ścianami każdych 2 komór. Mydło zostaje wprowadzone do maszyny za pomocą kanału, przechodzącego przez komory. W miarę zastygania i zmniejszania objętości mydła napływają wciąż nowe jego ilości. Ponieważ tego rodzaju aparaty mogą zawierać dowolną liczbę komór oraz ram, przeto ze wszystkich typów maszyn najbardniej nadają się dla potrzeb wielkiego przemysłu.

Niektóre specjalne cechy odróżniają sztucznie ostudzone mydła od tych, które zastygają powoli. Przedewszystkiem odznaczają się one większą twardością oraz jaśniejszym odcieniem zabarwienia. Daje to możność powiększenia w nich procentowej zawartości olejów ciekłych, które są tańsze niż stałe tłuszcze. Następnie wskutek szybkiego ostudzania posiadają gładką, jednostajną budowę, zastygającym zaś powoli mydłom najczęściej właściwą jest struktura promienista lub marmurowa, zresztą dość chętnie przez nabywców poszukiwana. Zakłócenie w jednorodności budowy wywołane są z jednej strony przez procesy koagulacji, zachodzące w ochładzanem mydle pod wpływem absorbowanych przez niego soli oraz wolnego ługu, dopóki mydło znajduje się jeszcze w stanie ciekłym lub nawpół ciekłym. Z drugiej strony w zastygłem częściowo, lecz jeszcze miękkiem i ciepłem mydle zachodzą procesy krystalizacyjne, spowodowane obecnością soli stałych kwasów tłuszczowych. Przy koagulacji część mydła ścina się, część zaś opada na dno pod postacią mniej lub więcej bogatego w mydło roztworu. Na dnie formy znajdujemy przeto nawpół stałą masę lub też przezroczysty ług spodni, co ma miejsce najczęściej wówczas, gdy mydło, źle osadzone w kotle, przy wypompowaniu zawiera sporo kleju oraz ługu spodniego. Powstałe w nim sole nie mogą się wydzielić. Takie mydła, leżąc na składzie poczynają się pocić i występują na nich kropelki alkalicznych roztworów soli, które przy wyparowaniu dają biały osad. Okoliczność ta przemawiała naprzód na niekorzyć sztucznego ochładzania, dopóki nie nauczono się dobrze osadzać mydeł w kotle.

Cały szereg nowych ulepszeń znajdujemy we współczesnym rozwoju przemysłu proszku mydlanego oraz środków do prania. Rzadko w której dziedzinie spotkać można taką mnogość, puszczonych w obieg fabrykatów, z pomiędzy których wiele jest dość wątpliwej wartości. Otrzymywanie proszku mydlanego jest bardzo proste. Zmydla się tłuszcz lub kwasy tłuszczowe ługiem sodowym względnie sodą; otrzymaną kleistą mydlaną masę miesza z kalcynowaną sodą, ewentualnie ze szkłem wodnem i pozwala zastygnąć na płaskich formach. Skrzepłe cienkie warstwy kruszy się za pomocą łopatki na drobne kawałki, które następnie zostają zmielone w młynie i sprzedawane w opakowaniu papierowem. Napełnienie torebek papierowych proszkiem odbywa się przy pomocy maszyn. W skład budowy maszyny takiej wchodzi wielki lejek, w który się proszek nasypuje i u którego wylotu znajduje się ruchome pudło, przesuwane tam i z powrotem za pomocą specjalnego mechanizmu. Z napełnionego pudła proszek sypie się do torebek papierowych.

Próbowano uniknąć mielenia proszku mydlanego przez sproszkowanie roztworu sody i mydła pod ciśnieniem i następnie szybkie ostudzenie. Prawa eksploatacji patentu, ogłoszonego przez Lüring'a obecnie nabyła firma br. Körting'ów. Pomimo dobrych rezultatów jakie daje, sposób ten dotychczas mało się rozpowszechnił.

Największem powodzeniem w ostatnich latach cieszy się środek do prania „Persil" firmy Henkel & Co. w Düsseldorfie, który podług Leimdörfer'a posiada skład następujący:

| | |
|---|---|
| czystego mydła | 24,0% |
| szkła wodnego | 8,4% |
| sody | 27,2% |
| wody | 30,1% |
| nadboranu sodu | 10,4% |

Z innych środków wymienić należy „Ozonit" i Dixin", składem swoim do „Persilu" zbliżone, zawierające tylko większą ilość, bo około 38% czystego mydła. Nadboran sodu jest łagodnym środkiem utleniającym, który wywiera silnie bielące działanie bez osłabienia mocy włókien tkaniny. Spotykany w handlu czysty krystaliczny nadboran odpowiada wzorowi $NaBO_3+4H_2O$ i zawiera około 10% czynnego tlenu. W roztworze wodnym wydziela on nadtlenek wodoru; tworzący się zaś przytem boraks nie wywiera szkodliwego działania na włókna. Dla tego nadboran własnościami swemi stanowczo przewyższa nadtlenek sodu, który w roztworze wodnym wytwarza NaOH, silnie niszczący włókna. Szumnie reklamowany w swoim czasie środek do prania, zawierający nadtlenek sodu, t. zw. „Ding an sich" został obecnie zupełnie wyparty przez produkty, w których skład wchodzą nadborany. Przytem nadtlenek sodu łatwo rozkładający się, a w reakcjach swych nadzwyczaj burzliwy, co powodowało nieraz nieszczęśliwe wypadki, wymaga specjalnych środków ostrożności przy opakowywaniu oraz przechowywaniu.

Otrzymywanie zawierających nadboran proszków mydlanych jest bardzo proste. Nadboran miesza się z zupełnie suchym proszkiem mydlanym, gdyż dodanie nadboranu do wilgotnej masy byłoby zupełnie bezcelowem, wobec jego natychmiastowego rozkładu i wydzielenia tlenu. Dla uniknięcia redukcji nadboranu proszek mydlany przygotowywa się z nasyconych kwasów tłuszczowych, np. otrzymanych z tłuszczu kokosowego lub oleju palmowego. Wszelkie żywice są wyłączone, jak również oleje, zawierające dużą ilość nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Oddawna starano się połączyć działanie czyszczące mydeł z odtłuszczającem środków ekstrakcyjnych. Powstały w tym celu fabrykaty tego rodzaju, jak mydła naftowe, benzynowe, terpentynowe i inne. Zupełnie dobrych rezultatów nie osiągnięto jednak nigdy wobec trudności, z jaką mydła łączą się z węglowodorami, oraz użycia materjałów tak łatwo palnych jak benzyna, naf-

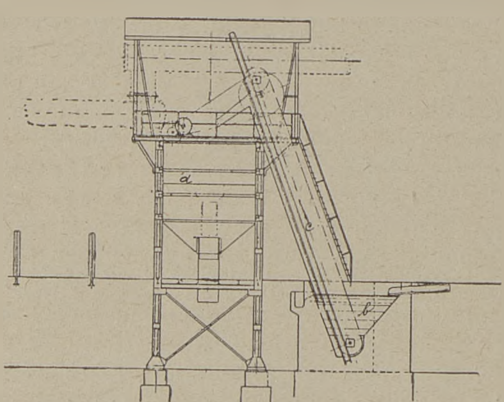
ta i im podobne. Tem się tłómaczy rozgłos, jakiego nabył przed 8 laty „Tetrapol" firmy Stockhausen & Traiser. Był to roztwór mydła, zawierający około 12—20% czterochlorku węgla. Roztwór ten przygotowywano przez zastąpienie zwyczajnego mydła t. zw. mydłem monopolowem, otrzymywanem z oleju rycinowego pod działaniem dużych ilości kwasu siarkowego. Zobojętniając powstały ztąd produkt nadmiarem ługu w wysokiej temperaturze, otrzymywano mydło, przypominające wyglądem swym żelatynę, o nieznanym nam bliżej składzie [1]). Tetrapol zawiera około 20—30% tego mydła. Obok niego spotykamy w handlu preparaty zawierające trójchlorek etylenu, nadchlorek etylenu i in. Znajdują one zastosowanie w przemyśle włóknistym do odtłuszczania i czyszczenia włókien.

Zmiany, jakie zaszły na początku naszego stulecia w przemyśle mydlarskim zarówno w sposobach przygotowywania materjałów surowych, jak i w metodach jego przerabiania oraz w budowie aparatury, doprowadziły do zupełnego przewrotu w nim, tak że całkowite zastąpienie starych przeżytych form przeróbki przez nowe racjonalne metody chemiczne jest tylko kwestją czasu. *Z. S.*

# Zastosowanie żuzli wielkopiecowych w technice.

(*Dok.*).

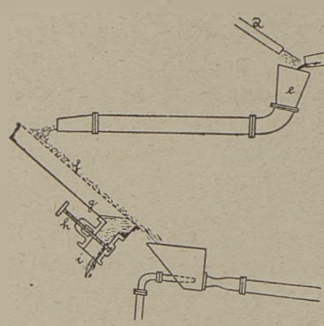
Pierwszorzędne znaczenie dla przerobu żuzli ma przedewszystkim studzenie żuzli; odbywać się ono musi bezpośrednio po wyjściu żuzli z pieca. Rozróżniamy trzy główne sposoby postępowania: 1) Sposób Langema, studzenia przez granulację w zimnej wodzie, 2) Sposób Passowa—studzenia przez rozpylanie za pomocą powietrza lub pary wodnej, 3) sposób Colloseusa—studzenia przez rozpylanie za pomocą roztworu soli. O granulowaniu za pomocą wody już wzmiankowaliśmy; otrzymujemy wówczas ziarna o średniej wielkości do kilku m/m—piasek żuzlowy, który łatwo można zemleć. Granulowanie wodne w bardzo prosty sposób dokonać można w przyrządzie, w którym górną rynną spływają roztopione żuzle z pieca do drugiej, nieco niżej położonej rynny; zaraz na początku tej ostatniej natrafiają one na prąd wody i zgranulowane, ostudzone dostają się na wózki, których dno i ścianki są usiane otworkami, by woda łatwo mogła ściekać. Wózki przewożą zgranulowane żuzle do zbiornika odpowiedniego, skąd zabiera je specjalny elewator kubełkowy do odwadniania. W innym urządzeniu, rys. 1, rynna, po której spływają żuzle kończy się w basenie b, napełnionym wodą; z basenu zabiera żuzle elewator kubełkowy c do zbiornika d; nadmiar wody, która stale się odświeża, odpływa kanałem e.



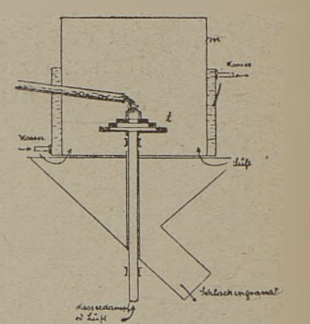
rys. 1.

Heckel zbudował do granulowania wodnego specjalne sito odwodniające, rys. 2. Do rury e spływają żuzle roztopione z rury c i woda z rury d; zgranulowane żuzle wraz z wodą dostają się na sito f, część wody przechodzi do skrzyni g i ścieka przez rurę i, ilość odpływającej wody normuje szyber h, reszta wody z żuzlami idzie do pompy centryfowej do dalszej przeróbki.

Studzenie żuzli przez rozpylanie za pomocą powietrza lub pary wodnej wprowadził Passow. Patent niemiecki 128281 zabezpieczał sposób rozpylania powietrzem; zaś w patencie 151228 z 1902 Passow zawarł opis wytwarzania dwuch postaci żuzli—szklistej i odszkliwionej, i wyłożył znaczenie ich dla przerobu żuzli na cement; mówiliśmy już o tym wyżej szczegółowiej. Tutaj podamy krótki opis urządzenia granulatora powietrznego konstrukcji Fellnera i Zieglera (patent niemiecki 128309) rys. 3. Żużle roztopione spadają na wirujący talerz t zaopatrzony w dysze, przez które wpływa powietrze lub para wodna. Rozbite na drobne cząstki, odrzucone zostają na płaszcz żelazny m, chłodzony za pomocą wody, a następnie wydostają się na zewnątrz przez lej. Inne odmiany granulatorów powietrznych posiadają tę samą zasadę, różnią się jedynie nieco konstrukcją.



rys. 2.



rys. 3.

Trzeci sposób studzenia żuzli, jak powiedzieliśmy, należy do Colloseusa. Ten w szeregu patentów niemieckich 185534 z 1904, 187370 z 1905 i 189144 z 1905 zabezpieczył sobie sposób otrzymywania cementu przez traktowanie gorących roztopionych żuzli wielkopiecowych roztworami alkalicznemi wodnemi soli wapnia, magnezu, glinu; roztwór soli w zetknęciu z roztopioną masą wyparowywał całkowicie. Podług Colloseusa żuzle dzięki działaniu soli zmieniają swoją strukturę a nawet własności chemiczne. Przeciwko takiemu poglądowi zaoponował Passow; zaprzecza on temu, jakoby mógł wogóle zachodzić proces chemiczny między solami i żuzlami w danych warunkach, widzi jedynie zjawisko Leidenfrosta; woda ulatnia się i pozostają sole, nie reagujące z żuzlami, cała rzecz sprowadza się do granulacji parą wodną. Spór między Colloseusem i Passowem ma obecnie raczej teoretyczne znaczenie, gdyż ani pierwszego, ani drugiego sposób obecnie nie posiada uznania w technice. W fabrykacji cementu z żużli stale stosują domieszki cementu portlandzkiego, podczas gdy dodatek żuzli odszkliwionych, wapna i t. d. okazał się mniej skutecznym: ciała wymienione przyciągają zbyt szybko dwutlenek węgla

[1]) Por. o środkach odtłuszczających monografję F. Erbau'a, Die Anwendung von Fettstoffen in der Textilindustrie. Halle 1911.

i tracą zdolność reagowania. Powyższa okoliczność niweczy korzyści, jakie sobie obiecywano z patentów Passowa i Colloseusa; do tego przyłącza się jeszcze jeden wzgląd a mianowicie, że żużle, studzone przez rozpylanie powietrzem lub parą wodną, są twardsze i trudniej dają się zemleć.

Wobec tego powrócono powszechnie do studzenia przez granulowanie wodą. Wynik granulowania bywa różny zależnie od składu żużli i stopnia ostudzenia. Doskonałym sposobem kontrolowania wyników studzenia jest rozpoznawanie ziarna pod mikroskopem. Rys. 4 podaje



rys. 4.

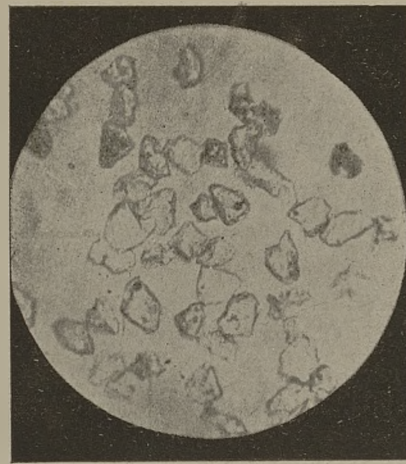
wygląd ziarna żużla odszkliwionego; jest ono mleczne i zawiera ciemne utwory; przyczyna takiego wyglądu tkwi w niedostatecznym studzeniu; po powierzchni ostudzonej masa stopiona dalej się posuwała, zbijała powoli i sprawiała odszklenie się żużla. Niekiedy w jądrze ziarna lub na kantach szklistej masy widoczne bywają pod mikroskopem utwory polaryzujące rys. 5; przypisują je za-



rys. 5.

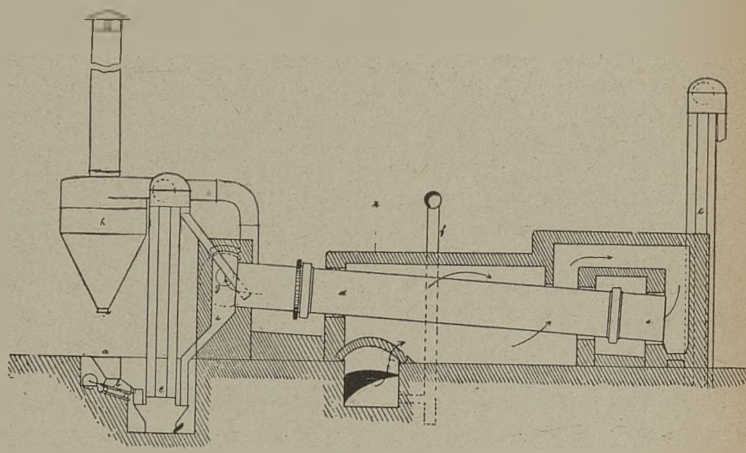
zwyczaj znacznej zawartości w żużlach siarki w postaci siarczków, obecność jej jednak nie wpływa ujemnie na jakość cementu. Obraz czystego żużla szklistego mamy na rys. 6.

Przy studzeniu wodą najważniejszym warunkiem powodzenia jest, by cała masa roztopiona odrazu zanurzała się w wodzie. W następnym stadjum przeróbki żużle zgranulowane idą do suszenia. Odbywa się to zwykle w bębnach obrotowych, ogrzewanych gazem wylotowym (gietlowym) albo oddzielnem paleniskiem. Urzą-



rys. 6.

dzenie takiej suszarki mamy na rys. 7. Żużle zgranulowane wilgotne przez lej a i podstawę b przedostają się do elewatora c; ten wyrzuca je do bębna obrotowego, nieco pochylonego d; po wędrówce przez bęben suche żużle wpadają do elewatora e, skąd zostają przetransportowane na miejsce przeznaczenia; f oznacza rurę, prowa-



rys. 7.

dzącą do wylotu pieca, g ekshaustor, odprowadzający gazy spalenia i parę wodną, h cyklon, w którym osiada pył, porwany przez gazy, i kanał, po którym spadają żużle, porwane, do elewatora c.

Studzenie żużli i następnie suszenie ich po granulowaniu wodą stanowią zwykle pierwsze przedwstępne czynności, poprzedzające każdą dalszą przeróbkę ich na cement; zatrzymaliśmy się nad temi operacjami dłużej, gdyż one właściwie tworzą jądro nowej gałęzi przemysłu, której szkic rozwoju kreślimy tutaj. Dalszy przebieg fabrykacji różnych produktów podamy już schematycznie. *Cement wielkopiecowy.* Żużle stanowią w nim główną masę twardniejącą, klinkier cementu portlandkiego w ilości 15 — 30% odgrywa rolę bodźca. Żużle zgranulowane i wysuszone z dodatkiem klinkieru ulegają zmieleniu na odpowiednich przyrządach; jeżeli znajdują się cząstki żelaza żużle idą jeszcze do specjalnych separatorów żelaza. Z surowej mączki odbywa się w zwykły sposób wyrób klinkieru. *Cement portlandzki żelazny* tworzy się ze zmieszania 70% zwykłego doskonale miałkiego klinkieru cementu portlandzkiego o znacznej zawartości wapnia z 30% granulowanych wodą, następnie wysuszonych i zmielonych żużli wielkopiecowych bardzo zasadowych. *Cement portlandzki* wyrabia się w sposób zwykły, tyle tylko, że zamiast gliny mamy tutaj żużle, które z wapieniem wypalamy na klinkier. *Cement żużlowy albo puzzolanowy* jest to mieszanina zasadowych żużli wielkopiecowych i wodzianu wapnia sproszkowanego; żużle mo-

gą być granulowane wodą, lub rozpylane. Dodatek wodzianu zmienia się w zależności od składu żuzli i dochodzi do 75%. Niekiedy dodają do cementu żuzlowego węglanu baru, co wywierać ma dodatni wpływ na wytrzymałość cementu.

Zjawienie się na rynku cementu z żuzli wielkopiecowych, które gromadzone w ogromnych masach jako produkt dotąd bezużyteczny, odpadkowy stanowiły bardzo tani materjał surowy fabrykacji, wywołało w Nieczech zaciętą walkę między rzecznikami nowej gałęzi przemysłu i producentami zwykłego cementu portlandzkiego. Ostatni usiłowali dowieść bezwartowości cementu z żuzli pod względem własności hydraulicznych. Spór zakończyło orzeczenie, wydane na zasadzie 5-letnich badań porównawczych, przeprowadzonych pod egidą pruskiego ministerjum robót publicznych, stwierdzające jednakową wartość obydwu produktów.

Po za fabrykacją zapraw hydraulicznych żuzle wielkopiecowe znajdują jeszcze inne zastosowanie. Wydostają z nich żelazo czyste przez wymywanie wodą, czy na magnetycznych separatorach. Przerabiają na wełnę żuzlową, na sztuczny pumeks; używają do wyrobu zwyczajnego szkła butelkowego, cegieł; stosują do podsadzki w kopalniach, do wysypywania dróg i t. d.

*J. Harabaszewski.*

LITERATURA: H. Fleissner, Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung, Halle 1911, Dammer, Chemische Technologie der Neuzeit, H. Kühl: Mörtelmaterialen; Passow „Die Hofofenschlacken in der Zementindustrie" (Würzburg 1908).

# Nowe barwniki oraz próby wzorów.

W przeciągu 5 miesięcy od lutego do czerwca 1912 roku ukazały się następujące nowe barwniki:

Berlińskie towarzystwo akcyjne fabrykacji aniliny.

*Brunatna czerń siarkowa* N extra skoncentrowana, NR extra skoncentrowana i *oliwkowa siarkowa*, trzy nowe barwniki siarkowe, które się zwłaszcza do farbowania bawełny nadają.

*Brunatna Guinea* R i 2R nowe kwaśne barwniki na wełnę, które się odznaczają wielką niewrażliwością na światło.

*Czarna aminowa* 4 BL, SL, KL, kwaśne barwniki na wełnę, niewrażliwe na twardą wodę.

*Brunatna chromowa trwała* R, barwnik chromowy na wełnę, który pod wpływem światła nie płowieje.

*Fijoletowa metachromowa* B, nowy barwnik chromowy na wełnę, który podług opatentowanego przez powyższą firmę sposobu w kąpieli z zaprawą metachromową daje bardzo trwałe jasne odcienie.

Do tej samej grupy barwników należą *czarna niebieskawa metachromowa* 2 BX i R, *niebieska metachromowa* G, B i R, których zastosowanie na materjale oraz wełnie czesankowej przedstawione jest w próbkach, rozsyłanych przez fabrykę.

Badeńska fabryka aniliny i sody.

*Jasnoniebieska oksaminowa*, nowy bdzpośredni barwnik na bawełnę, który pod względem odporności swej na światło przewyższa wszystkie znane dotychczas marki błękitu oksaminowego.

*Khaki krjogenowe* G i *katechowa krjogenowa* B, dwa nowe barwniki siarkowe.

*Żółta indantrenowa* GN extra nowy, bardzo piękny, barwiący na zimno barwnik kadziowy.

*Barwniki indantrenowe na materjały bawełniane*, zbiór 90 prób, dokładnie ilustrujący bogactwo odcieni, otrzymywanych za pomocą tych barwników.

*Barwniki indatrenowe w drukarstwie*, zbiór 73 wzorów zabarwień, otrzymanych 3 różnemi metodami.

*Sposoby wywabiania indyga za pomocą rongalitu jak również stosowanie primazolu oraz leukotropu* O, *jako ochron pod barwniki kadziowe* omówione są w specjalnej książce, opatrzonej licznemi próbami. Jest tu podanych kilka bardzo ciekawych metod.

Nowe barwniki na wełnę, odciągające kwasy: *fijoletowa kwaśna C 6 B, C 10 B, bleu marin, kwaśna trwała H R R, Rutschwarz 3 G, brunatna Neptuna R* przedstawione są w prospektach oraz licznych próbach.

Leopold Cassella & Co.

*Fijoletowa dwuaminowa trwała B B N* bardzo jasny nowy barwnik na bawełnę.

*Czarna dwuaminoaldehydowa* B skoncentrowana oraz B B skoncentrowana, odpowiednia dla szarych lub czarnych zabarwień, które utrwalone za pomocą formaldehydu nabierają trwałości na pranie.

*Szkarłat dwuaminoazowy* 6 B L extra z β-naftolem daje silne czerwone zabarwienie.

*Dwuaminoneron* B B, nowy czarny barwnik dwuazowany, który co do swej trwałości nie ustępuje znanemu dwuaminogenowi i ma służyć do zastąpienia czerni anilinowej.

*Farby dwuaminowe oraz dwuaminowe trwałe* na bawełnę. Zbiór 352 wzorów.

*Niebieska hydronowa i fijoletowa hydronowa* drukowane na bawełnie. Zbiór 24 prób oraz przepisów.

*Żółta folowana* G daje odcienie bardziej zielone i jaśniejsze niż dawna marka O.

*Czarna voile* K 10 B i K 7 B w 5 zabarwieniach.

*Zabarwienia przędzy dywanowej* (Teppichgarn, Haargarn), 76 prób zabarwień oraz *próby barwienia materjałów półwełnianych na czarno* z zastosowaniem kąpieli pojedynczej lub dwukrotnej.

*Najnowsze materjały półwełniane*, zbiór 24 jednobarwnych prób materjałów, farbowanych dwoma rodzajami kąpieli.

Fabryki chemiczne dawn. Sandoz'a w Bazylei.

*Niebieska delfina błyszcząca* 3 G, *ultracjanina* R R i SC, trzy nowe barwniki drukarskie.

Ω-*Czerwona chromowa* B, Ω *cjanina chromoma* B i R, Ω-*zielona chromowa* F i Ω-*niebieska chromowa* G, doskonałe barwniki chromowe na wełnę, również jak *czarna chromowa* 2 BS, przedstawione w szeregu prób przędzy oraz materjałów.

Fabryki chemiczne dawn. Weiler-ter Meer.

*Brunatna czerń auronalowa* D G skoncentrowana i *czerń auronalowa* 5 G extra, nowe barwniki siarkowe, bardzo trwałe.

*Zabarwienia wełny*, zbiór 140 prób zabarwień za pomocą różnych barwników.

Zakłady farbiarskie dawn. F. Bayer & Co w Leverkusen.

*Rubinowa benzowa* H D, substantywny barwnik na bawełnę, nadajacy się również do farbowania wyrobów półwełnianych.

*Niebieska benzowa trwała* 2 G L daje jasne zabarwienie, nie płowiejące na świetle.

*Jasnoniebieska benzowa* 4 G L, *jasnobrunatna benzowa* G L, R L i 3 G L, nowe niewrażliwe na światło barwniki bezpośrednie: cała grupa przedstawiona w 20 próbach pod ogólną nazwą *jasnych farb benzowych*.

(d. n.). *Z. S.*

# Wwóz do Królestwa Polskiego i Cesarstwa Rosyjskiego przez granicę Europejską

(d. c.)

przetworów chemicznych i farmaceutycznych.

| Nazwa przetworu. | W tysiącach pudów. 1902 | 1903 | 1904 | 1905 | 1906 | 1907 | 1908 | 1909 | 1910 | 1911 | W tysiącach rubli. 1902 | 1903 | 1904 | 1905 | 1906 | 1907 | 1908 | 1909 | 1910 | 1911 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Koperwas miedziany (zw. bezwodny) salcburski (przew. z Niemiec, Anglji i Franc.) | 69 | 35 | 18 | 19 | 34 | 49 | 53 | 38 | 44 | 42 | 208 | 121 | 60 | 61 | 112 | 187 | 204 | 117 | 127 | 134 |
| Koperwas żelazny (wyłącz. z Niemiec). | 3,5 | 2 | 1,7 | 2,5 | 05, | 0,7 | 1 | 4 | 7,4 | 5,7 | 1 | 0,6 | 0,5 | 0,7 | 0,1 | 0,8 | 0 | 2 | 3 | 0 |
| Kwas salicylowy i sole tegoż (przew. z Niemiec.) | 0,8 | 1,2 | 0,6 | 0,8 | 3,5 | 6,3 | 6 | 6,1 | 7,2 | 7,4 | 28 | 37 | 24 | 26 | 96 | 159 | 163 | 181 | 202 | 219 |
| Kwas benzoesowy i sole tegoż (prz. z Niemiec). | 0 094 | 0,083 | 0,142 | 0,113 | 0,441 | 0,598 | 1 | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 4 | 4 | 4 | 5 | 13 | 20 | 17 | 21 | 23 | 23 |
| Tanina (przew. z Niemiec). | 4 6 | 2.7 | 15 | 0,7 | 0,923 | 1,1 | 1 | 0,7 | 0,4 | 1,6 | 76 | 53 | 34 | 18 | 23 | 24 | 19 | 14 | 7 | 29 |
| Kwas azotowy (przew. z Niemiec). | 1,7 | 2,2 | 2 | 2 | 1,7 | 2,4 | 3, | 2,6 | 3,2 | 3,9 | 4 | 5 | 5 | 7 | 4 | 6 | 7 | 7 | 8 | 11 |
| Kwas galasowy i pyrogalasowy i sole ich (przew. z Niemiec). | 0.072 | 0,140 | 0,042 | 0,067 | 0,089 | 0,083 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 5 | 9, | 2 | 3 | 4 | 5 | 3 | 7 | 9 | 8 |
| Kwas fosforowy i chromowy oraz sole ich (przew. z Niemiec). | 0,133 | 0,146 | 0,226 | 0,622 | 1,1 | 1,1 | 1 | 0,8 | 1,4 | 1,8 | 5 | 5 | 8 | 6,7 | 22 | 29 | 26 | 24 | 34 | 50 |
| Kwas winny i sole jego (przew. z Niemiec). | 5 | 3 | 3 | 3 | 5 | 5 | 8 | 7,5 | 9,6 | 10 | 89 | 60 | 56 | 57 | 77 | 79 | 128 | 124 | 144 | 188 |
| Kwas octowy i sole jego (prz. z Niem.) | 0,175 | 0,131 | 0,141 | 0,097 | 0,767 | 2,737 | 2 | 2,7 | 1 8 | 2 1 | 2 | 1 | 1 | 0,5 | 4 | 13 | 17 | 19 | 12 | 13 |
| Kwas solny (przew. z Niemiec). | 6 | 5 | 4 | 4 | 5 | 7 | 7 | 5.4 | 6,9 | 7,9 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 4 | 3 |
| Siarczek węgla (przew. z Niemiec). | 15 | 23 | 7 | 15 | 14 | 5 | 9 | 6,4 | 21 | 17 | 35 | 52 | 17 | 33 | 33 | 11 | 21 | 13 | 43 | 30 |
| Chlorek wapna, ług blicharski (przew. z Anglji i Niemiec.) | 87 | 10 | 5 | 5 | 3 | 31 | 69 | 38 | 19 | 13 | 96 | 8 | 4 | 4 | 2 | 26 | 58 | 32 | 17 | 12 |
| Krzemian sodu i potasu (przew. z Niemiec i Anglji.) | 9 | 5 | 8 | 6 | 10 | 11 | 10 | 13 | 11 | 11 | 14 | 12 | 20 | 16 | 20 | 21 | 26 | 22 | 25 | 23 |
| Dwusiarczan sodu, siarkon sodu (Natrium sulfurosum), Natrium hyposulfurosum, Natrium sulfuratum (przew. z Niemiec). | 18 | 25 | 49 | 81 | 100 | 148 | 91 | 108 | 118 | 109 | 51 | 66 | 135 | 232 | 328 | 417 | 248 | 320 | 291 | 262 |
| Siarczan sodu (przew. z Niemiec). | 102 | 84 | 49 | 27 | 93 | 88 | 77 | 82 | 96 | 130 | 51 | 42 | 25 | 13 | 47 | 44 | 39 | 41 | 48 | 72 |
| Soda gryząca czyszczona (prz. z Niemiec. | 0,478 | 0,548 | 0,459 | 0,543 | 0,688 | 0,622 | 0 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 10 | 10 | 10 | 11,5 | 14 | 12 | 7 | 7 | 9 | 11 |
| Potaż gryzący oczyszczony (przew. z Niemiec.) | 0,228 | 0,297 | 0,286 | 0,242 | 0,288 | 0,426 | 0,47 | 0,6 | 0,9 | 0,3 | 6,1 | 6,37 | 5,86 | 4,95 | 6,124 | 7,283 | 9,— | 12,— | 4,— | 8— |
| Potaż gryzący nieoczyszcz. (przeważ. z Niemiec). | 0,968 | 0,561 | 1,796 | 0,580 | 1,079 | 0,630 | 1,0 | 1,200 | 1,2 | 2,800 | 2,185 | 2,315 | 6,325 | 3,324 | 3,395 | 3,205 | 4,0 | 4,0 | 5,0 | 12,0 |
| Soda gryząca, nieoczyszcz. (przew. z Niemiec, Anglji i Francji.) | 59,597 | 46,322 | 13,445 | 17,826 | 26,353 | 12,724 | 12,0 | 120 | 14,0 | 13,0 | 95,366 | 74,117 | 20,175 | 26,751 | 40,849 | 20,362 | 19,0 | 18,0 | 22,0 | 20,0 |

NB. (0,0) oznacza liczbę mniejszą, niż 50.

(d. n.)

*Zdzisław Freyer.*

# PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

## Ceramika, Przemysł Cementowy.

### Przygotowanie masy do odlewania, używanej na gorąco.

Oddawna znane były masy do odlewania, składające się z płynnej siarki, a więc w wyższej temperaturze używane, z domieszką piasku.

Swenn z Berlina opatentował nowy sposób, polegający na tem, że do każdego ziarnka piasku przylega pyłek metalowy, przez wdmuchiwanie wprowadzony, a dopiero tę mieszaninę piaskowo-metalową stapia się z siarką z ewentualną domieszką odpowiednich barwników. Otrzymana w ten sposób gorąca masa, wlana do form metalowych lub gipsowych, powoli twardnieje. Najbardziej przydatnym w tym celu jest pyłek metalowy lanego żelaza. Otrzymany produkt odlany odznacza się lekkością i taniością, jakoteż ładnym zewnętrznym metalowym wyglądem. (Pat. niem. 250 339 kl. 80б). *R. A.*

### Otrzymywanie szlaki cementowej.

Elsner z Berlina opatentował sposób otrzymywania szlaki cementowej, który podobno nadaje wyższych własności hydraulicznych cementowi, otrzymywanemu z szlaki żelaznej, zawierającej zwykle około 40% wapna. Sposób ten polega na tem, że szlakę ową, w stosunkowo nizkiej temperaturze 900°, poddaje się działaniu takich ciał, które w tej temperaturze mogą wytworzyć glinian wapnia, także dzięki obecności ciał kontaktowych, naprz. soli kuchennej. W patencie wskazane jest dodanie w tym celu do szlaki zwykłego handlowego siarczanu glinu, zawierającego około 50% wody. W dodatku reakcja zachodzić winna w atmosferze pary wodnej i powietrza, umożliwiającej usunięcie ze szlaki siarki. Hydrauliczne własności otrzymanego cementu zależą od stosunkowo nizkiej temperatury reakcji i od dodania do mieszaniny drobno sproszkowanych soli, nap. siarczanów magnezu lub żelaza. (Pat. niem. 250433, kl 80б).
*R. A.*

### Trwała masa sztuczna.

Nowy sztuczny kamień lub masę, odporną na działanie kwasów i wody, przygotowują Fr. Ehlers i Aug. Rommel (Pat. niem. 248912, kl. 80б), według poniższego przepisu.

W odpowiednim naczyniu mieszą się bardzo dokładnie masę otrzymaną w następujący sposób. Z jednej strony przygotowuje się mieszaninę 250 *gr* magnezji z 20 *gr* stężonego roztworu ałunu, z drugiej— 75 *gr* proszku ze skóry z 50 *gr* szkła wodnego, do której stopniowo dodajemy 2500 *gr* delikatnie przesianego i rozgrzanego piasku, zmieszanego na gorąco z 550 *gr* smoły i 75 *gr* oleju żywicznego. Otrzymana masa jest zupełnie nieczuła na działanie wody i jej nie przepuszcza, jest złym przewodnikiem ciepła i nie zmienia się od kwasów ani ługów.

Zaleca się też ze względu na taniość i łatwość wyrobu. *R. A.*

## Piwowarstwo.

### Sposób wysuszania drożdży.

Wysuszanie drożdży zwykle wpływa bardzo ujemnie na ich zdolności fermentacyjne i życiowe, to też bardzo ciekawy jest patent wzięty przez Instytut Piwowarski w Berlinie (Zgł. pat. niem V 10461 kl. 6a), według którego wysuszanie drożdży w wyższych nawet temperaturach nie wpływa zupełnie na ich własności. Prasowane drożdże miesza się z cukrem (używać można wszelkiego rodzaju cukrów, samych przez się lub w mieszaninie); otrzymana w ten sposób masa bez uprzedniego wyciskania płynu, może być suszona w temp. 40—60°. Dla rozpłynięcia wystarczy dodać 5—10% cukru, a otrzymaną płynną masę umieszcza się na płótnie i ogrzewa do powyższych temperatur. W ten sposób wysuszone drożdże nie tracą nic na swej wartości fermentacyjnej, lecz przeciwnie dzięki osuszeniu można je w daleko wyższych używać temperaturach, niż zwykłe i to stanowi doniosły postęp techniki fermentacyjnej. *R. A.*

## Przemysł naftowy.

Przez cząstkową destylację ropy naftowej pod zwykłem ciśnieniem otrzymuje się płyny, które stosunkowo szybko rozpuszczają miedź metaliczną, otrzymaną przez redukcję w stanie bardzo drobnego proszku. C. Istrati i C. Teodorescu (Bll. Soc. Romane de Stinte 20,615) oznaczyli ilości miedzi, jakie rozpuszczają się w rozmaitych częściach destylatu nafty w obecności światła i w ciągu określonego czasu. Skonstatowali przytem zadziwiający fakt, że pomimo stale wzrastającej kwasowości stopniowo wyższych destylatów, ta część, która wrze w 250—275° rozpuszcza mniej miedzi, niż poprzednio wrząca (225—250°) i następna (275—300°). Jednocześnie też ta frakcja 250—275° jest najmniej zabarwiona. I. i T. dają następujące wyjaśnienie tego zjawiska. W temperaturze 225—250° następuje podczas destylacji tworzenie się wody, a znajdujące się kwasy (naftenowe) przez odwodnienie zamieniają się na laktony, które prawdopodobnie rozpuszczać mogą miedź tylko w nieznacznej ilości. *R. A.*

### Analiza parafiny.

Po części badanie parafiny ogranicza się wykryciem oleju parafinowego, który nadaje masie mlecznego, nieprzezroczystego wyglądu i dla tego też w handlu oceniają parafinę według jej przezroczystości, gdyż wówczas niema domieszki oleju, a obecność oleju zaświadczają charakterystyczne plamy mleczne lub całkowicie mleczna powierzchnia. Dotychczas nieposiadamy żadnej ścisłej i prostej metody analitycznej dla oznaczenia ilości oleju parafinowego. Epstein i Polonyi (Petroleum 7,594) starają się zastosować w tym celu metodę kolorymetryczną, opartą na reakcji Schulza, zabarwiania olejów mineralnych przez roztwór kwasu pikrynowego. Obecność parafiny nie wpływa na bieg reakcji wobec czego uważać trzeba myśl badaczy za szczęśliwie zrealizowaną. Zupełnie dokładnie wykrywali oni tym sposobem domieszkę 0,05% lekko rafinowanego oleju ($d_{15}$=0,882) w parafinie. Absolutnej ilości oleju określić nie można, ale jakościowo i przez stosunkowe porównanie rozmaicie zabarwionych prób można z pewnością twierdzić o stosunkowej ilości zawartego w parafinie oleju. W każdym razie łatwo jest w ten sposób oceniać parafiny, znajdujące się w handlu. *R. A.*

## Analiza techniczna.

### Ocena wartości schnących olejów, a zwłaszaza oleju lnianego i jego surogatów.

Dla ilościowego oznaczenia zdolności schnących olejów, zalecają Liverseege i Elsdon (J. Soc. Chem.

Ind. 31, 207) metodę Livache'a lub jej modyfikację uczynioną przez Walkera (Chem. News 102,57). Badanie wartości oleju lnianego L. i E. wykonują w ten sposób, że określają, jak długo olej zmieszany z minją przybiera na wadze. Prawdziwy surowy olej lniany w tych warunkach po dwóch dniach nie powinien już wagi swej zmieniać, zwyżka wagowa wacha się między 15—18% początkowej, zależnie od gatunku oleju. Nie fałszowany gotowany olej już po jednym dniu przestaje przybierać na wadze, która zmienia się od 12—14%. Oleje schnące po dwóch dniach nie zmieniają już wagi, podczas gdy oleje nie wysychające wykazują zmiany wagowe w ciągu tygodni.

Zwyżka wagowa zmienia się wraz z liczbą jodową, dzięki czemu można odróżniać pewne podobieństwo między rozmaitemi olejami.

E. Sheppard (J. Ind. Eng. Chem. 4,14) znalazł, że niema żadnej różnicy w własnościach oleju lnianego wyciśniętego wprost z ziaren i oleju otrzymanego przez wyciąg, liczba jodowa jest ta sama. Olej wyciśnięty z ziaren i przechowany w zamkniętym naczyniu przez $2^1/_2$ lat nie wykazał najmniejszej zmiany danych fizykochemicznych. *R. A.*

### Oznaczanie objętościowe siarki.

Szybką metodę objętościową oznaczania wolnej siarki, zwłaszcza w masach oczyszczających gaz w gazowniach, proponują C. Davis i J. Z. Foncar (J. of Gaslight and Water Supply 117,673). Dobrze sproszkowaną masę gotuje się dłuższy czas z roztworem alkoholowym cjanku sodu z użyciem chłodnicy zwrotnej. Siarka łączy się z cjankiem tworząc rodanek sodu, który mianujemy azotanem srebra, używając ałunu żelazowego, jako wskaźnika. *R. A.*

## Różne.

### Spożytkowywanie odpadków przy wyrobie płytek magnezytowych na posadzki.

Posadzki magnezytowe lub płyty wyrabia się z mieszaniny tlenku magnezu z chlorkiem magnezu i wody, do której dla elastyczności wprowadza się włókniste ciała składowe, jak drzewo (strużki, pyłek drzewny), włókna papierowe, lnu, konopi, azbestu, korku i t. p. następnie rozmaite barwniki dla otrzymania efektów kolorowych, jakoteż wszelkiego rodzaju mniej lub więcej obojętne ciała, jak wapno, glinę, talk, azbet i t. d. Wobec tego, że wydostanie z odpadków—tych ostatnich ciał jest drogie i uciążliwe i że z drugiej strony ceny na magnezję stale wzrastają, sposób ten ma na celu właśnie otrzymywanie płyt tych z odpadków magnezji i kwasu solnego.

W tym celu odpadki żarzy się w wysokiej temperaturze, wprowadzając jednocześnie powietrze i parę wodną; ciała palne zwęglają się, a w rezultacie pozostaje białawo-żółta masa, składająca się głównie z magnezji i z takich domieszek, które nie szkodzą zupełnie do ponownego użycia dla wyrobu płyt na posadzki. *R. A.*
(Pat. niem. 247396, kl. 80б).

### O własnościach trujących terpentyny i benzyny i t. p.

Wolff wstrzykiwał białym myszom rozmaite ilości terpentyny, benzyny i t. p. i oznaczył minimalną dawkę śmiertelną. Dla terpentyny wynosi ona 0,12—0,17 *ccm* na każde 10 *gr* wagi ciała zwierzęcia, gdy benzyna jest jeszcze bardziej trująca, bo wystarcza 0,05—0,10 *ccm*. Do terpentyny myszy „przyzwyczajają się" i wówczas dawka śmiertelna jest wyższa, do benzyny zaś „przyzwyczajenie" nie występuje wcale. Terpentyna jest tym bardziej trująca im starsza, a benzyna im więcej zawiera aromatycznych węglowodorów, chociaż absolutnej skali własności trujących tych związków trudno jest z tych doświadczeń określić. *R. A.*
(Farbenztg. 17, 1495).

### Nowy rodzaj szkła.

Głównemi częściami składowemi szkła, nadzwyczaj wytrzymałego na gwałtowne zmiany temperatury, są kwas krzemowy, kwas borowy, alkalja i tlenek antymonu, a sposób w myśl patentu niem. 39236 kl. 32б polega na tem, że szkło zawiera więcej tlenku antymonu, niż alkaljów. Zawartości wahać się winny: dla kwasu borowego od 15—25%, dla tlenku antymonu od 4—10% i dla alkaljów od 1—4%. Reszta dodatków dla zakolorowania szkła itp., nie powinna przewyższać 2%. *R. A.*

### Nowe zastosowanie kadmu.

Kadm ma znaleźć zastosowanie przy wyrobie nitek wolframowych do lampek żarowych. Stop z 42% Cd, 53% Hg i 5% Bi miesza się dokładnie z sproszkowanym wolframem, poczem masę prasuje się, wyciąga na drut, z którego przez ogrzanie otrzymuje się z powrotem stop metalowy. (Brass World & Platers Guide 7, 381). *R. A.*

### Nowy sposób otrzymywania gazu do palenia i oświetlenia.

W myśl dwóch patentów C. Hartinga, Heleny Jordy i Friedy Jordy z Berlina (pat. niem. 245058 i 245059 kl. 26a), gaz do palenia i oświetlenia otrzymać można przez rozkład gliceryny, cukru lub ich mieszaniny z wodą, przy pomocy nadmanganianu potasu z dodaniem ewent. jakiegoś oleju mineralnego, naprz. waselinowego.

Przykład 1: z 200 *gr* nadmanganianu i 200 *gr* gliceryny, otrzymuje się około 50 l. gazu, wydzielającego około 1600 kalorji na $m^3$ i składającego się objętościowo z 28.2% $CO_2$, 21% CO, 31% wodoru i 0,4% metanu.

Przykład 2. 200 *gr* nadmanganianu potasu, 100 *gr* wazelinowego oleju, 100 *gr* cukru i 20 *g* gliceryny — wytwarzają około 50 l. gazu wydzielającego 5200 kalorji na 1 $m^3$, a zawierającego objętościowo 15,2% $CO_2$, 27,2% CO, 22,2% H, 1,8% metanu i 5,2% ciężkich węglowodorów. *R. A.*

# PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

## Chemia teoretyczna i fizyczna.

**Doświadczenia nad promieniami dodatniemi.** Sir J. J. Thomson. (Philos. Magazine 24, 209). Z badań nad promieniami dodatniemi możemy wyciągać wnioski o pewnych związkach, których dotychczas metodami chemicznemi wykryć nie było można. Pomiary m/e dla linji na fotogramach wykazują ciężar cząsteczkowy substancji, wytwarzającej daną linję, lub gdy takowa naładowaną jest większą ilością elektryczności niż jedność tejże,—wówczas pomiary te wykazują wielokrotną tego ciężaru cząsteczkowego. Na wielu fotogramach znajduje się naprzykład, gdy rurka do wyładowywania zawiera wodór,—„pierwotna" linja, dla której m/e=3. Ta linja niewątpliwie odpowiada związkowi $H_3$. W absolutnie czystym wodorze linja ta nie występuje; występuje ona tylko wówczas, gdy do wodoru

dodamy ślady tlenu. Gdy wyładowywanie odbywa się po przez azot pod ciśnieniem niezbyt małem, wówczas obserwujemy linję silną, dla której m/e=42 do 44. Nie rozchodzi się tu najprawdopodobniej o $CO_2$ (cięż. cząsteczkowy=44), który mógłby być obecnym jako zanieczyszczenie, gdyż wówczas niezrozumiałym byłby fakt spotęgowania się linji od obecności azotu; w takim przypadku musiałyby być widoczne linje tlenu, czego nie obserwujemy; z tego też powodu przypuszczenie obecności związku $N_2O$ (cięż. cząst.=44) upada. Thomson przypisuje więc linję tę wielokrotnej azotu, a mianowicie związkowi $N_3$. Być może, że związek ten jest identyczny z tym związkiem, który Strutt nazwał „czynnym azotem". Wyładowując elektryczność poprzez mięszaninę wodoru i tlenu, obserwujemy między innemi linję, dla której m/e=około 50. Ponieważ linji tej w czystym tlenie dostrzedz nie jesteśmy w stanie przeto nie należy jej przypisywać ozonowi; Thomson raczej przypuszcza, że mamy w tym przypadku do czynienia ze związkiem $H_2O_3$. W niektórych przypadkach, obok linji wodnej (m/e=18) dostrzegać możemy słabą linję, dla której m/e=20. Linji tej odpowiadałby związek o wzorze $H_4O$.

Wyładowanie w siarczku węglowym prowadzi do wyraźnej linji m/e=44. Kwasu węglowego tam nie było; zdaje się więc, że znajdował się tam związek o wzorze CS (monosiarczek węgla). *st.*

**Hamowanie reakcji fotochemicznej zapomocą tlenu.** F. Weigert. (Nernst-Festschrift 464). W fotochemicznem utlenianiu siarczanu chininy przy pomocy tlenu gazowego znaleziono typową fotochemiczną reakcję tlenową, której szybkość w miarę wzrastającego stężenia tlenu—zmniejsza się. Szybkość reakcji przy mieszaninie 0,6% $N_2$—$O_2$ była o 30 razy większa, niż przy czystym tlenie. Szybkość reakcji wzrasta wraz z wzrastającem stężeniem chininy, i zmniejsza się wraz z zmniejszającą się kwasowością roztworów. Fluorescencja roztworów siarczanu chininy nie jest zależną od szybkości reakcji. Po naświetleniu roztworów siarczanu chininy w obecności bogatych w tlen mieszanin gazowych, staje się czynną stosunkowo większa ilość pochłoniętego tlenu, niż wobec mieszanin, zawierających małą ilość tlenu. Równocześnie zachodzą dwie fotochemiczne reakcje. W pierwszym przypadku tlen z masy gazowej przedostaje się do płynu, w drugim przypadku tlen umieszcza się na utleniających się grupach organicznych. Z oznaczeń jodometrycznych okazało się, że tlen czynny tylko w bardzo nieznacznej ilości znajduje się pod postacią wody utlenionej. Na podstawie badań tych okazuje się, że wskutek naświetlenia siarczanu chininy powstaje najprzód katalizator, który utlenia się. Wskutek tego procentowa zawartość katalizatora tego jest tem mniejsza, im więcej $O_2$ znajduje się w gazie. *st.*

**Wpływ ciepła i światła na przebieg reakcyi.** Chapman (Journ. of Chem. Soc. 99, 1726). D. Chapman wraz z współpracownikiem ogłosił niedawno dalszy ciąg badań nad połączeniem CO z Cl. Najwięcej trudności przedstawiało przygotowanie tych gazów w stanie zupełnie czystym, co nie zupełnie w rezultacie powiodło się, gdyż zawsze upływał krótki przeciąg czasu na indukcję po wystawieniu, mieszaniny na działanie światła. Coprawda czas indukcji był tak niewielki, że gazy musiały już być w bardzo wysokim stopniu czyste. Dodawanie niewielkich ilości tlenu, ozonu, tlenku azotu i chlorku azotu miało ten sam wpływ na szybkosć reakcji, jak w połączeniu wodoru z chlorem. Działanie tlenku azotu wyróżnia się specjalnie tem, że w obecności 0,3% tego gazu, szybkość połączenia, po wystawieniu na działanie węglowej lampy łukowej, zwalnia się w bardzo wysokim stopniu.

Działanie wysokiej temperatury doprowadziło do zgoła nieoczekiwanego i nadzwyczaj ważnego rezultatu, a mianowicie, że szybkość połączenia gazów w mieszaninie nagrzanej do 350° jest zupełnie niezależna od następnego wystawienia na działanie światła. Dodawanie gazów, które wpływały na zmianę fotochemiczną, w danym wypadku, czyli po nagrzaniu, na szybkość połączenia nie miały żadnego już wpływu. Rezultaty te demostrują w sposób najbardziej oczywisty, że wszystkich znanych dotychczas różnicę w działaniach ciepła i światła na przebieg reakcji chemicznej. *R. A.*

## Chemja nieorganiczna.

**Zastosowanie wysokich ciśnień przy manipulacjach chemicznych i chemiczno technicznych.** Fr. Bergins. (Ztsch. f. Elektrochem. 18, 660). Węgiel spalać można na $H_2$ i $CO_2$, z wodą płynną, nagrzewaną niemal do punktu krytycznego, szczególniej wobec katalizatorów, jak naprz. chlorku talu. Tlenek węgla, CO, w tym przypadku nie powstaje, co też nie przeczy równowadze gazu wodnego.

B. zamienił torf na produkt, bardzo podobny do węgla, nagrzewając go do 250—350° pod wodą płynną. Z szybkości, z jaką zwęglanie to się odbywa w różnych temperaturach (310° i 340), można było obliczyć czas, niezbędny do wytwarzania się węgla w ziemi, w temperaturze ziemi. Okazało się, że potrzeba było lat 7—8 miljonów, co mniej więcej odpowiada liczbie, obliczonej przez geologów. *st.*

**Nadtlenek glinu.** A. Terni. (Atti R. Accad. dei Lincei **21**, II, 104). Gdy dodamy nadmiar $H_2O_2$ (30%-ej) do stężonego roztworu glinianu potasowego (otrzymanego za pomocą rozpuszczania starannie przemytego, strąconego amoniakiem. $Al(OH)_3$, w możliwie małej ilości 50%-go KOH),—to otrzymamy biały, żelatynowaty osad, który ponownie się rozpuszcza. Dalsze dodawanie $H_2O_2$ wydziela coraz większą ilość sodu, wskutek czego roztwór posiada postać gęstego mleka wapiennego. Po przefiltrowaniu i wysuszeniu, otrzymujemy biały, lekki, bezpostaciowy proszek; związek ten odpowiada wzorowi $Al_2O_3.Al_2O_4+10H_2O$. Gdy otrzymywanie produktu tego powtórzono po raz wtóry, to powstał związek, zawierający jeszcze większą ilość czynnego tlenu, niż to wykazuje wzór powyższy. Wskutek stania w płynie macierzystym stopniowo tlen się wydziela, przyczem wywarza się związek o wzorze, podanym powyżej.

**Otrzymywanie ozonu.** Malaquin (J. Pharm. Chim. VII, 3.329) opisuje własną nową metodę otrzymywania ozonu na drodze chemicznej. Wytwarza on go mianowicie, ogrzewając lekko 20 *g.* nadsiarczanu ammonu zmieszanego z kwasem azotowym w atmosferze kwasu węglowego; wydzielający się ozon, oczyszcza przepuszczaniem przez rozcieńczony roztwór ługu, i otrzymuje w ten sposób mieszaninę, składającą się z 3—4% ozonu i reszty głównie z tlenu.

**Otrzymywanie wody utlenionej.** F. Fischer i M. Wolf (B. d. d. chem. Ges 44, 2956). F. i W. przepuszczają ciche wyładowanie elektryczne przez mieszaninę wodoru z tlenem pod ciśnieniem 3 mm., w tych warunkach mieszanina ta nie jest wybuchową, i w temperaturze ciekłego powietrza. Wydajność $H_2O_2$ wówczas jest niewielką, ale można ją w bardzo znacznym stopniu podwyższyć używając ciśnienia zwykłego. Wtenczas wybuchowa mieszanina musi być bardzo rozcieńczona wodorem. Biorąc 3% tlenu i 97% wodoru otrzymują w temperaturze 0.22°—6.4% $H_2O_2$ w (—20°)-33%, w (—80%)—54% i w temperaturze ciekłego powietrza—87% $H_2O_2$. Jeżeli dla rozcieńczenia mieszaniny wybuchowej użyć tlenu, wówczas tworzy się tylko ozon, a nie woda utleniona. *R. A.*

## Chemia organiczna.

**Otzymywanie eterów fenolowego i dwufenylowego za pomocą katalizy.** P. Sabatier i A. Mailhe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**, 260). Poddając działaniu glinki w temperaturze 380-450° mieszaninę dwu różnych fenolów, otrzymujemy mieszany eter obok pewnych ilości obu zwykłych eterów i eterów dwufenylenowych. *w.*

**Wydajność odczynu Grignarda.** P. Jolibois. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155, 213). Gdy działać będziemy 243 *mg* Mg na 2 $cm^3$ $C_2H_5I$ w obecności 2 $cm^3$ eteru, wówczas mieszanina nagrzewa się i magnez rozpuszcza się, przyczem wydziela

się 200 *cm* gazu, złożonego z równych objętości etanu i etylenu. Zachodzi więc przy tem reakcja uboczna, w myśl równania

$$2C_2H_5J + Mg \rightarrow MgJ_2 + C_2H_4 + C_2H_6.$$

Reakcja ta zachodzi również i w tym przypadku, gdy eter zastąpimy anizolem; ilość wydzielającego się gazu zmniejsza się wszakże znacznie (tylko 15 $cm^3$), gdy dodawać będziemy po kropli $C_2H_5J$, w miarę rozpuszczania się metalu. Albowiem wskutek działania jodu na pochodną organomagnezową regeneruje się jodek w myśl równania:

$$C_2H_5MgJ + 2J \rightarrow MgJ_2 + C_2H_5J.$$

W ten sposób możemy za pomocą eterowego roztworu jodu mianować pochodną magnezową Grignarda. Okazało się tą drogą, że wydajność $C_2H_5MgJ$ wynosiła 45%, o ile oba płyny reagujące zmieszać przedtem i ostudzić; gdy natomiast dodawać $C_2H_5J$ powoli, aż do chwili całkowitego rozpuszczenia magnezu, wówczas wydajność podnosi się do 91%. Różnica przebiegu reakcji tłomaczy się działaniem $C_2H_5J$ na gotowy $C_2H_5MgJ$, działanie to w temperaturze zwykłej po upływie kilku dni zachodzi w sensie następującem:

$$C_2H_5MgJ + C_2H_5J \rightarrow MgJ_2 + C_2H_4 + C_2H_6.$$

*w.*

**Tworzenie się mocznika podczas hydrolizy ciał białkowych.** R. Fosse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154, 1819). Drogą hydrolizy białka z jajek, białka surowiczego, fibryny, kazeiny, żelatyny, peptonu Witta i t. p., pod wpływem KOH, NaOH, $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, tworzy się wprost mocznik, a także, choć o wiele wolniej, drogą hydrolizy ciał białkowych za pomocą $Ca(OH)_2$. Czysta lub zakwaszona woda w temp. wrzenia tego rodzaju reakcji nie wywołuje. Ilość mocznika, który się tworzy przy hydrolizie wrzącego roztworu żelatyny za pomocą KOH, wzrasta szybko, dochodzi do pewnego maximum i następnie powoli spada. Mocznik, tworzący się więc podczas pierwszej fazy reakcji, jest produktem dwóch przeciwległych reakcji o mocno niejednakowej szybkości, mianowicie —produktem hydrolizy pochodnej gwanidyny i mocznika. Podczas gdy tworzenie się mocznika w ciągu 40 minut jest ukończonem, rozkład tegoż nawet po upływie 3 godzin nie dosięgnął połowy. *w.*

## Bibljografja.

**Laboratoriumsbuch für die anorganische Grossindustrie.** Dr. C. v. Hohorst. Wydanie Wilhelma Knappa, Halle n. S., 1911 r.; cena marek 5.60.

Książka Hohorsta, jak większość wydawnictw niemieckich bardzo starannie wydana, jest podręcznikiem dla analityka kontrolującego prawidłowy bieg wielkiego przemysłu nieorganicznego i fabrykacji nawozów sztucznych. Książka ta podzieloną jest na 9 działów: badanie i ocena materjałów opałowych, badanie i oczyszczanie wody kotłowej, badanie materjałów surowych i gotowych przy fabrykacji kwasu siarkowego, fabrykacja kwasu azotowego, fabrykacja kwasu solnego i siarczanu, fabrykacja chlorku wapnia podług Deacona, fabrykacja sody kaustycznej i amoniakalnej, przemysł nawozów sztucznych i badanie materjałów, odpornych na działanie ognia i na działanie kwasów. Około 40 stronic tablic, podanych na końcu książki tu omawianej, ułatwia szybkie dokonywanie analizy i orjentowanie się w nagromadzonym materjale. Orjentowanie się ułatwia też szereg rycin i tablic, umieszczonych w tekście.

Książka Hohorsta pomyślaną jest bardzo dobrze; nie przeładowując treści nadmiarem szczegółów, autor zdołał znakomicie opanować przedmiot i uwydatnić i wysunąć na plan pierwszy to, co na wypuklenie zasługuje, podczas gdy pobieżniej są traktowane szczegóły mniej doniosłe, i rzadziej spotykane. Jako praktyczny podręcznik dla praktyki w fabryce, książka Hohorsta na polecenie zasługuje w zupełności; nie jedną usługę oddać ona może w fabryce, jak i przy kontroli biegu fabrykacji. *l.*

**Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhang.** Tłomaczenie dr. Gradenwitza z oryginału francuskiego, p. t. „Théorie physicochimique de la vie et Générations spontanées", napisanego przez dr. Stef. Leduca, profesora wyższej szkoły lekarskiej w Nantes. Wydanie Ludwika Hofstettera, Halle n. S. 1912. Cena marek 5.—

Książka Leduca, która w roku zeszłym opuściła prasę, a która w tłomaczeniu niemieckiem, wydana w r. b., leży przed nami, omawia nader interesujące próby wytworzenia teorji życia na podstawie dyfuzji, osmozy i kohezji. Autor opisuje doświadczenia swe, które doprowadziły go nietylko do otrzymania komórki i tkanek, ale i do syntezy złożonych zjawisk biologicznych, jako to do podziału komórki i do osmotycznych tworów, otrzymanych z substancji nieorganicznych, zadziwiająco przypominających różne rośliny i niższe organizmy świata zwierzęcego.

Streściwszy w pierwszych rozdziałach zasadnicze wiadomości dla nieprzygotowanych czytelników z dziedziny roztworów, koloidów, dyfuzji i osmozy, krystalizacji i kohezji, podziału komórki i energetyki, Leduc zastanawia się nad cechą charakterystyczną życia i zadaje sobie pytanie, czy wszelkich cech życiowych nie jesteśmy w możności odtworzyć za pomocą znanych nam sił fizyko chemicznych. Jedną z cech charakterystycznych życia jest postać, i tę postać organizmów żywych stara się Leduc odtworzyć.

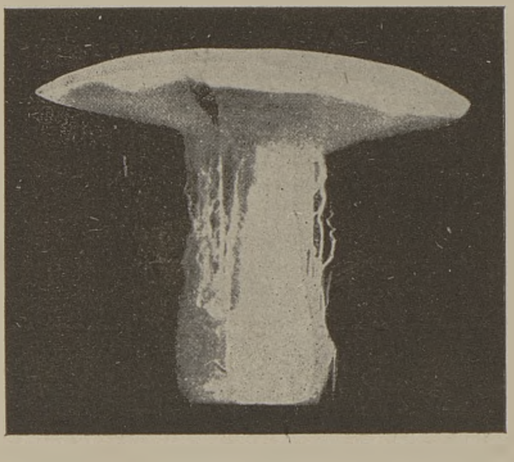
Najprostszą sztuczną tkankę otrzymuje się, nalewając szereg kropli żółtego cjanku potasowego w pewnych interwalach na warstwę żelatyny. W celu podtrzymania życia sztucznej komórki należy doprowadzać odpowiednie dla niej środki odżywcze i dbać o ciągłe wyrównywanie stężenia roztworu. W życiu komórki sztucznej obserwujemy te same stadja, co i w komórce naturalnej: a więc stadjum rozwoju, stadjum żywej przemiany materji, wreszcie stadjum powolnej przemiany materji i zanik tkanki sztucznej. Tak samo, jak i żywe organizmy, twory osmotyczne podlegają czynnikom zewnętrznym, jako to wpływom ciepła, zimna, wilgoci i suszy. Bardzo ładne komórki osmotyczne otrzymać można, wprowadzając kawałek chlorku wapnia stopionego do nasyconego roztworu węglanu potasowego lub obojętnego fosforanu potasowego. Ciekawe doświadczenia Leduc'a skłoniły go do wytworzenia nowej gałęzi nauki, nazwanej przez niego „biologją syntetyczną". W tworach osmotycznych upatruje Leduc stadjum przejściowe pomię-



Twory osmotyczne.

dzy organizmami żywymi i sztucznymi. Wreszcie wypowiada się on za teorją samorodnego wytwarzania się organizmów.

Wnioski i przesłanki Leduca uważać można za słuszne i głębokie, lub za zbyt śmiałe, nie można jednak odmówić



Grzyb osmotyczny.

książce i zjawiskom przezeń opisywanym wiele nadzwyczaj interesujących szczegółów, które każdego przyrodnika zastanowić i zaciekawić mogą. Sprowadzając większość zjawisk życiowych do zjawisk fizyko-chemicznych, książka Leduca tembardziej zainteresować może nas—chemików. *s.*

**La vie et les travaux du prof. dr. St. de Kostanecki.** E. Noelting. odbitka z „Nekrologe", dodatku do rozpraw Szwajcarskiego towarzystwa przyrodniczego. Soleure, 1911 r. 55 stronic.

Znakomity chemik, dyrektor szkoły chemicznej w Milhuzie, prof. Noelting opisuje życie i prace nieodżałowanego rodaka naszego, ś. p. prof. Stanisława Kostaneckiego, z którym łączyły go serdeczne węzły przyjaźni. Z uczuciem głębokiego żalu odczytuje się szkic życia niestrudzonego badacza—Kostaneckiego, którego życie, według słów prof. Noeltinga, „było krótkie, lecz owocne w prace wprost świetne, który nie żeni się z obawy, aby rodzina nie pochłonęła mu części tego czasu, który on dla nauki przeznaczył, który odrzucił proponowaną mu godność rektora, gdyż, według słów jego własnych, czynności urzędowe, związane z rektoratem zbytnio by opóźniły syntezę moryny". Pracom swym, poświęconym wyjaśnieniu istoty i syntezie znacznej ilości barwników naturalnych, przyświecała myśl przewodnia, zależności pomiędzy budową, barwą, a własnościami barwiącemi poszczególnych ciał.

Prace te w wspomnieniu prof. Noeltinga zostały w znakomity sposób ujęte w jedną całość. *s.*

*Nadesłano do redakcji Przeglądu Chemiczno-Technicznego:*

**Ueber das 3-oxy 9-phenylacridin und einige Derivate desselben,** Zdisław Matusiński. Dysertacja na stopień doktora fil. uniwers. w Lozannie 1912 r.

**Sur les processus des systèmes hétérogènes,** K. Jabłczyński i S. Przemyski. Odbitka z Journal de physique 1912 r.

**O wyborze i zastosowaniu smarów.** Ludwik Kossuth. Odbitka z „Gazety Cukrowniczej". Stronic 12. r. 1912.

# PRZEMYSŁ i HANDEL.

## Handel zewnętrzny Rosji w pierwszem półroczu r. 1912.

Podczas, gdy handel zewnętrzny większych państw zachodnich w r. b. wykazał znaczny rozwój w porównaniu z handlem za r. u., podczas gdy nawet po licznych bezrobociach i chwilowym spadku wzmogły się wydatnie obroty handlu zagranicznego Anglji, handel w Rosji w pierwszem półroczu w porównaniu z obrotami handlowemi za pierwsze półrocze r. u. zmniejszył się Obrót ogólny zmniejszył się w okresie omawianym o 107 miljonów rubli*), chociaż był większy od obrotów z r. 1910 i od przeciętnego obrotu za pięciolecie od 1907 do 1911 r. Wartość wywozu zmniejszyła się o 88,4 mil. rb., a wartość przywozu o 69,8 mil. rb. od przewyżki wywozu nad przywozem za półrocze r. 1911.

Analizując bliżej zmiany zaszłe w wywozie tegorocznym, spostrzegamy znaczny spadek wywozu w pierwszej grupie towarów podług nomenklatury celnej, mianowicie „produktów spożywczych", gdy w pozostałych trzech grupach (surowiec i półwyroby, inwentarz i wyroby) wywóz był większy. Wywóz produktów spożywczych dał niedobór 158,2 mil. rb. (33%). Niedobór ten przez przewyżkę wartości wywozu innych grup towarów redukuje się do sumy 88,3 mil. rb. Wywieziono wogóle produktów spożywczych za 319,4 mil. rb., a więc za mniejszą niż kiedykolwiek w ciągu ostatnich czterech lat sumę. Wywóz surowców i półwyrobów wzrósł w porównaniu z wywozem w r. u. o 68 mil. rb, czyli o 37% dochodząc do wysokości dotychczas nienotowanej (254,1 mil. rb.). Jakkolwiek wartość wywozu cukru, spirytusu, masła, tytoniu powiększyła się, cała powyższa grupa dała jednak ostatecznie w bilansie handlowym niedobór 158,2 mil. rb.

W grupie produktów górnictwa i przemysłu górniczo-hutniczego zmniejszył się wywóz cementu (o 163 tys. pudów), rudy żelaznej (o 11 mil. pud.), szyn (wywieziono tylko 30.000 pudów), ropy naftowej i jej produktów (o 7 mil. pudów) i nafty (o 50%). Wzrósł natomiast wydatnie wywóz węgla (o 3,8 mil. pud.), rudy manganowej, platyny i azbestu. Wartość pieniężna wywozu w tej grupie spadła w półroczu sprawozdawczem do do 28,8 mil. pud, i była najmniejsza, jaką widzimy za ostatnie pięć lat.

Nieustanny do pewnego czasu wzrost przywozu z zagranicy w pierwszej połowie r. b. został wstrzymany, a nawet zmniejszył się o 3,6%, a mianowicie w pozycjach następujących, surowce i półwyroby (—12,3 mil. rb.) i wyrobów gotowych (—9 mil. rb.). Zwiększył się tylko przywóz produktów spożywczych (+2,6 mil. rb. czyli 4,5%).

Zmniejszenie się wartości przywiezionych surowców wynikło głównie ze zniżki cen bawełny. W ciągu 6 miesięcy przywieziono bawełny 5.573.000 pudów (w. r. u. —5.446 000 pud.) za 48,3 mil. rb. (w r. u.—za 62,9 mil. rb.) Mało zmienił się przywóz bawełny przez granicę azjatycką, a także przywóz wełny i jedwabiu surowego. Wzrósł wydatnie, bo o 216.000 pudów, przywóz juty.

Przywóz półwyrobów przędzalniczych ilościowo i wartościowo był mniejszy: przywieziono 382.000 pudów za 15,6 mil. rb., wobec 369.000 pudów za 20,1 mil. rb. w r. 1911. Przywóz przędzy bawełnianej wzrastał w dalszym ciągu.

Zmniejszył się przywóz wyrobów bawełnianych, konopnych, lnianych, jutowych, jedwabnych i półjedwabnych, wełnianych i półwełnianych.

Silnie powiększył się przywóz opału mineralnego. W półroczu sprawozdawczym wywieziono 116, mil. pudów węgla kamiennego (w r. u. —99 mil. pud.) i 16 mil. pudów koksu (w r. u.—11,9 mil. pud.). Żelaza surowego przywieziono 4,3 mil. pudów, a więc około 3 mil. pudów więcej niż w r. u.

Wyrobów metalowych przywieziono znacznie mniej (—9 mil. rb.); zmniejszył się zwłaszcza przywóz złożonych maszyn

*) Dane departamentu ceł o handlu zagranicznym Rosji w pierwszem półroczu r. 1912 przez granicę europejską, Kaukasko-czarnomorską i finlandzką.

rolniczych (o 1,5 mil. pud. i o 6,7 mil. rb). Do niebywałej wysokości doszedł przywóz pługów parowych: 43,060 pudów wobec 7.500 pudów w r. 1911 i 4.100 pudów w r. 1910. Wśród maszyn nierolniczych wydatnie zmniejszył się przywóz maszyn dla obróbki włókna (45 tys. pud. wobec 167 tys. pud.).

Przywóz wytworów przemysłu elektrotechnicznego wzrastał dość silnie. Tak dynamo-maszyn i elektro-motorów przywieziono 119.000 pud., wobec 96.000 pud. w r. 1911 i 64 000 pud. w r. 1910; lampek elektrycznych w oprawie przywieziono 17.000 pudów, wobec 8.000 pudów przywiezionych w pierwszem półroczu r. u.

Poniżej przytaczamy cyfry ogólne wartości przywozu i wywozu w czterech głównych grupach towarów za pierwsze półrocze ostatnich dwu lat.

| | WARTOŚĆ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Przywozu | | Wywozu | |
| | w miljonach rubli | | | |
| | 1911 | 1912 | 1911 | 1912 |
| Produkty spożywcze . | 58,3 | 60,9 | 478,1 | 319.9 |
| Surowce i półwyroby | 258,3 | 246,1 | 185,0 | 253,1 |
| Inwentarz . . . . . | 1,3 | 1,4 | 11,6 | 12,6 |
| Wyroby gotowe . . | 192,0 | 183,0 | 11,8 | 12,4 |
| Wogóle . . . | 510,0 | 491,4 | 686,5 | 598,0 |

## Rynek miedzi w pierwszej połowie r. 1912.

Rok bieżący wobec ogólnego ożywienia przemysłowego jest bardzo pomyślny dla wszechświatowego przemysłu miedzianego: ceny rosną, konsumcja miedzi wzmaga się. Przyczem spożycie miedzi wzrasta tak szybko, że już obecnie zapasy są silnie wyczerpane. W końcu czerwca zapasy wszechświatowe skontrolowane obliczano na 61.386 tonn, gdy w tym samym czasie r. u. wznosiły 140.445 tonn. Wobec takiego położenia rzeczy wśród spożywców miedzi panuje pewne zaniepokojenie, pod którego wpływem ceny dążąc stale w górę, ulegają silnym wahaniom. Uwidocznia to tablica cen miedzi Standard na giełdzie londyńskiej za ostatnie miesiące (w funtach—szilingach i pensach):

| | | *gotówką* | | | *dostawa 3 miesięczna* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kwietnia | 6 | 70 | 2 | 6 | 71 | 0 | 0 |
| | 27 | 70 | 7 | 6 | 71 | 3 | 9 |
| maja | 4 | 69 | 13 | 9 | 70 | 8 | 9 |
| | 18 | 74 | 0 | 0 | 74 | 10 | 0 |
| | 25 | 74 | 0 | 0 | 74 | 10 | 0 |
| czerwca | 8 | 75 | 10 | 0 | 76 | 0 | 0 |
| | 15 | 78 | 2 | 6 | 78 | 15 | 0 |
| | 22 | 79 | 2 | 6 | 79 | 16 | 6 |
| lipca | 6 | 76 | 15 | 0 | 77 | 11 | 3 |
| | 13 | 74 | 7 | 6 | 75 | 2 | 6 |
| | 19 | 78 | 8 | 9 | 77 | 15 | 0 |

W rezultacie ceny miedzi w połowie lipca doszły do poziomu, przewyższającego znacznie poziom cen z r. u. (55—59 Ł).

Wspomniane zmniejszanie się zapasów miedzi trwa już od pewnego czasu. Wydatnie zmniejszają się zapasy w Stanach Zjedn., które są głównym dostawcą miedzi dla Europy (w r. 1911 przywieziono z Ameryki do Europy 350 tys. t.); wobec jednak wzrostu spożycia miedzi w Ameryce, wywóz tego kruszczu z Ameryki zwiększa się wolniej niż spożycie jej w kraju. Konsumcja miedzi w Europie, podług źródeł angielskich, wyniosła w ciągu pierwszego półrocza r. b. 189.127 tonn (w tym samym czasie r. u. — 166.487 t., a w r. 1910 — 139.652 t.).

## Krochmalnictwo w Królestwie Polskiem.

Historję krochmalnictwa w Polsce podaje ostatni zeszyt „Rolnika Hrubieszowskiego". Pierwsze krochmalnie u nas założył holender Spotten w pierwszej połowie r. u. w Tarnowie i Piotrkowie. Pierwsza polska fabryka krochmalu powstała w 7-ym dziesiątku lat w. u. w Podlodowie w Lubelskiem. Wkrótce powstało kilkanaście fabryk krochmalu. Na razie krochmal nasz nie był w dobrym gatunku i nie znajdował zbytu na rynkach europejskich.

Prócz tego dużą przeszkodą do osiągnięcia pomyślnych rezultatów było to, że instalacje musiano sprowadzać z Niemiec, a firmy tamtejsze nie znając miejscowych warunków popełniały czasami kardynalne błędy.

Takie i tego rodzaju braki i trudności zmuszały fabrykantów do szukania sposobów zaradzenia złemu. Po niejakim czasie powstało zrzeszenie, mające na celu ujednostajnienie produkcji krochmalu—podniesienie jego wartości przez racjonalną fabrykację i zapewnienie sobie hurtownego zbytu na dogodnych warunkach. Zrzeszenie to odegrało dość poważną rolę w ruchu krochmalnianym Królestwa i niewątpliwie przyczyniło się do jego rozwoju. T. zw. centralna agentura handlu krochmalem obejmowała 17 fabryk mączki ziemniaczanej.

Obecnie na terenie Królestwa Polskiego czynnych jest około 50 krochmalni, produkujących krochmal biały, i około 10, produkujących krochmal zielony. Największa ich ilość jest w gub. warszawskiej, później w kaliskiej. Istnieje obecnie Syndykat krochmalniany warszawski, który normuje produkcję i zajmuje się zbytem towarów. Grono fabrykantów na Litwie—przeważnie z okolicy Mińska, jest na drodze do połączenia się z Syndykatem warszawskim. Prócz tego w roku ubiegłym powstało w kraju Towarzystwo Rolniczo Krochmalniane w Borzymiu pod Włocławkiem. Zadaniem Towarzystwa ma być dopomaganie tym rolnikom, którzy zajmują się wyrobem krochmalu i innych produktów z ziemniaków. Towarzystwo zamierza wybudować kilką fabryk, z których jedna już funkcjonuje.

Obecnie krochmalnie w Królestwie są dość w krytycznem położeniu, głównie z powodu obniżki cen, spowodowanej przywozem krochmalu z gubernji rosyjskich dzięki nizkiej taryfie. Dla tego też komitety rolnicze w Królestwie Polskiem wystąpiły z żądaniem do rządu: 1) o podwyższenie taryf z Rosji, 2) o ustanowienie cła od krochmalu, 3) o nienakładanie podatku na syrop kartoflany, 4) o zrównanie krochmalni z gorzelniami pod względem praw fabrycznych i zniesienie specjalnego podatku.

## Przemysł i handel na Uralu.

Ural posiada nieprzebrane bogactwo kopalniane; żelazo, złoto, platyna i kamienie drogocenne stanowią główne jego bogactwo; mniejsze znaczenie posiadają rudy miedziane, chromowe i manganowe, węgiel kamienny, sól, budulec i torf; najmniejsze znaczenie praktyczne posiadają pokłady rud srebrowych i ołowiowych, cynkowych i niklowych. Przyłączenie do Rossyi wybrzeża baltyckiego dało pierwszy impuls do eksploatacyi bogactw Uralu; w pierwszem ćwierćwieczu 18 go stulecia założono tam 8 hut miedzianych; w połowie tegoż stulecia założono 18 hut żelaznych, i od tego czasu datuje stały rozwój przemysłowo-handlowy tej krainy. Coprawda przemysł miedziowy i żelazny od początku 19-go wieku upadać zaczął, lecz za to począł się rozwijać przemysł złota. Dziś siła ekonomiczna Uralu da się określić sumą obrotu 58 rubli na jednostkę ludności, co wynosi sumę ogólną obrotu 328$^1/_2$ miljonów rubli.

Roczny ten obrót rozpada się na następujące pozycye: przemysł i handel górniczy 228$^1/_2$ miljona rubli, rolnictwo 100 miljonów rubli. Górniczych przedsiębiorstw przemysłowo-handlowych jest 14433, przedsiębiorstw rolniczych jest 11621.

Niemal połowa całej ludności Uralu, t. j. 2808000 ludności zajętych jest w przemyśle górniczym. Produkcja jego dosięga 90 miljonów rubli, podczas gdy ogólna produkcya przemysłu na Uralu wynosi 129 miljonów rubli (w tem około 4 miljonów — przetwory chemiczne).

Produkcya poszczególnych surowców da się ująć w następujących cyfrach: złoto—9,8 milj. rubli, platyna — 3,5 milj. rubli, kamienie drogocenne 300000 rub., ruda żelazna 311000 rb., ruda miedziana 56000 rb., sól — około 2 miljonów rubli, węgiel kamienny—1,26 milj. rubli, azbest— 227000 rb., wapień 67000 rb., siarczek—84000 rb.

### Produkcja potasu w ostatnich latach.

| | 1909 r. | 1910 r. | 1911 r. |
|---|---|---|---|
| Niemcy | 359,2 | 418,7 | 479,8 |
| Półn. Ameryka | 161,1 | 258,4 | 251,9 |
| Holandja | 23,0 | 29,5 | 34,1 |
| Francja | 23,8 | 29 7 | 33,1 |
| Austro-Węgry | 17,5 | 16,0 | 20,2 |
| Skandynawia | 23,3 | 25,7 | 28,6 |
| Anglja | 14,0 | 14,7 | 15,9 |
| Belgja | 12,6 | 10,5 | 10,8 |
| Królestwo Polskie | 4.0 | 8,2 | 10,2 |
| Hiszpanja | 5,2 | 7,4 | 9,9 |
| Szkocya | 6,6 | 7,2. | 7,7 |
| Włochy | 5,6 | 6,3 | 7,0 |
| Rosja zachodnia | 3.7 | 4,4 | 4,8 |
| Rosja pozostała | 2,5 | 3,3 | 3,9 |
| Szwajcarja | 3,7 | 4,0 | 3,8 |
| Irlandja | 2,3 | 2,8 | 3,2 |

W roku b. spodziewać się należy jeszcze obfitszej produkcji w Niemczech, niż lat poprzednich.

### Konsumcja torfu w Irlandji.

Używalność torfu, jako materjału opałowego, coraz większe ma zastosowanie w Irlandji. W wielkich fabrykach tkackich torf służy do wytwarzania gazu. Torf zawiera od 80—90% wody; suszą więc go do chwili, póki zawartość wody wyniesie 25%, poczym w generatorach służy on jako źródło do wydobywania gazu. Gaz ten bywa oczyszczony z produktów ubocznych, chłodzony i zatrzymywany w zbiornikach gazowych; skąd przeprowadzanym jest do maszyn. Tona torfu kosztuje 6 szylingów; dwie tony torfu dostarczają tyle gazu, ile jedna tona węgla, której cena wynosi 32 szyl.

W Dumfriesshire znajduje się fabryka, która posiada nową metodę do wyrabiania prasowanego torfu.

Jako środek do oświetlania torf nie jest zdatnym. Godnym jest zaznaczenia, że uboczne produkty przy zastosowaniu torfu jako źródła gazu, jak smoła i amonjak, nie były dotąd zużytkowane.

### Wyrabianie terpentyny w Indjach.

Wyrabianie olejku terpentynowego robi wielkie postępy w niektórych okręgach Indji. Podług wskazowek indyjskich. nadleśnych produkcja terpentyny wynosiła w ostatnich latach 28000 f., gdy tymczasem w roku ubiegłym 13000 f.

### Nowe fabryki w Stanach Zjednoczonych Ameryki.

Ze wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego w Stanach Zjednoczonych Ameryki najwięcej rozwiniętą jest gałąź przemysłu nawozów sztucznych. W ostatnich czasach ilość otworzonych przedsiębiorstw, które zajmują się wytwarzaniem nawozów sztucznych i produktów surowych, jest bardzo wielka. Między innemi firma Phosphate Mining C-o założyła fabrykę superfosfatów, kosztem 350000 dolarów; roczna produkcja fabryki wynosi 50000 ton. Następnie firmy Painter Fertilizer C-o, Florida Freezer and Fertilizer Co, Southern Oil Co i t. d. mają swoje fabryki superfosfatów.

W Nitrolee, South Carolina firma Southern Elektrochemical Co założyła fabrykę azotanu wapnia. Kwas azotowy jest wytwarzany z powietrza metodą Pauling'a. Produkcja dzienna wynosi 8 ton. Fabryka kwasu siarczanego była założona przez Virginia Carolina Chemikal w Nev Jorku dla syndykatu nawozów sztucznych w południowych Stanach Zjednoczonych.

Na drugą bardzo rozwiniętą gałąź przemysłu chemicznego Stanów Zjednoczonych składa się przemysł terpentyny drzewnej wydobywanej z pni drzew i pozostałości z tartaków, co ma miejsce szczególniej w Południowych krajach Ameryki. Firma Southern Wood Distillate Co założyła fabrykę drzewnej terpentyny w Luisianie, jak również firma Atlantik Terpentine And Ref Co fabrykę taką w Sawannah, gdzie prócz terpentyny drogą destylacji drzewa otrzymują rozmaite inne produkty.

Fabryka papieru w Mc. Canna, South Dakota będzie założona przez firmę North Dakota, gdzie jako materjał surowy mają być używane nitki lniane. Towarzystwo to posiada nowy patent na wyrabianie papieru.

Firma Pewpon Chemical Co buduje w Filadelfji fabrykę bieli ołowianej, która będzie kosztowała 100 tysięcy dolarów; podobną fabrykę ma wystawić firma Vesten Lead i Paint Co. i fabryka ta ma być w krótkim czasie puszczona w ruch.

### Rafinowanie kamfory na Formozie.

Podczas kiedy dawniej surowa kamfora odstawianą była przez państwowe biura monopolowe na wyspie Formozie do prywatnych rafinerji Japonji, teraz w przeważnej ilości odstawiana jest do głównego miasta Taikolen. Od września 1911 r. wyrafinowano w jednej z fabryk miljon funtów kamfory; na rok od 1912—1913 liczą ilość większą pięciokrotnie.

### Naturalne indygo i jego widoki na przyszłość.

Jak wiadomo syntetyczne indygo coraz więcej wypiera produkt naturalny. Lecz ostatniemi czasy znowu powiększył się popyt na indygo naturalne; założono stowarzyszenie plantatorów indyga w Anglji i przypuszczano, że rząd angielski finansowo poprze powyższe stowarzyszenie; stowarzyszenie to ekspedjuje indygo nie w proszku tak jak dawniej, lecz pod postacią pasty. Polepszenie warunków produkcji wróży wielką przyszłość dla indyga naturalnego.

### Przemysł nawozów sztucznych we Francji i na całym świecie.

Przemysł nawozów sztucznych we Francji posiada obecnie 100 fabryk o produkcji 1,3 miljonów ton, z których tylko 100000 t. zostaje wywożonem. Wszechświatowe zapotrzebowanie wynosi 10 mil. ton, na których pokrycie sprowadzono surowego potasu w r. 1910 z Belgji i Północnej Francji 500000 ton z Ameryki Północnej 2,2 mil t. z Algieru i Tunisu 1,6 mil t. i z wysep oceanu Spokojnego 800000 t.

### Produkcja siarki i pirytów w Rosji.

Siarka znajduje się w Rosji na Kaukazie, lecz w niezbyt wielkich ilościach, i to dotychczas nie wyzyskanych. Najwięcej obfite pokłady pirytu spotykamy na Uralu; ostatnimi czasy odkryto je także na Kaukazie, w środkowej i południowej Rosji. Piryty Rosji Centralnej i południowej zawierają węgiel i zawartość siarki w nich wynosi zaledwie 30%, co utrudnia wyrób kwasu siarkowego. Piryty Kaukaskie zawierają miedź i pomimo to podlegają przeróbce. Produkcja pirytów uralskich w r. 1908 wynosiła 500000 ton, Kaukaskich tylko 5000 t., w Rosji centralnej wyprodukowano ich 2500 t. Fabryka prochu w Petersburgu sprowadza kwas siarkowy z zagranicy, gdyż sprowadzanie pirytów z Uralu jest kosztowniejsze. Piryty uralskie bywają w głównej mierze spotrzebowywane przez fabryki kwasu siarkowego nad brzegiem Kamy i Wołgi, w okręgach Moskwy i Nowo-Wozniesieńska.

## WIADOMOŚCI DROBNE.

**Program projektów prawodawczych z dziedziny robotniczej.** Premier ministrów zwrócił się do poszczególnych ministrów z propozycją przedstawienia gabinetowi programu działalności, który ministrowie pragnęliby przeprowadzić w okresie legislatury czwartej Dumy. Ministerjum przemysłu i handlu wysunęło w swym programie cały szereg kwestji z zakresu prawodawstwa robotniczego. Ministerjum zamierza ustawodawczo uregulować kwestję dnia roboczego nieletnich do 17 roku życia i kobiet w sensie skrócenia normalnego czasu pracy, bez zbytniej wszakże szkody dla przemysłu. Dalej uważa minister

za niezbędne utworzenie specjalnych sądów do spraw odszkodowań za nieszczęśliwe wypadki robotników i sądów specjalnych do spraw pomiędzy towarzystwami ubezpieczeniowemi a ubezpieczanymi robotnikami (na razie w formie próby ustanowiony ma być taki sąd w Petersburgu). Zwrócił też uwagę minister na konieczność uregulowania wychodźtwa zarobkowego. Wreszcie dążyć chce ministerjum do przeprowadzenia przez instytucje prawodawcze opracowanego już projektu prawa o większej odpowiedzialności za niezachowanie przepisów o pracy w kopalniach i za wynikające stąd katastrofy.

**Monopol wódczany od 1902 do 1911 r.** Od r. 1903 monopol wódczany działał już na całem obszarze tego terytorjum, gdzie funkcjonuje obecnie skarbowa sprzedaż wódki. W okresie systemu akcyzy dochody skarbu z tego źródła podniosły się w ciągu 10 lat (1884—1893) o 6,3%, gdy dochody zwyczajne wogóle podniosły się o 49,10%. W okresie natomiast od 1903 do 1911 r. dochody z wódki wzrosły o 44,4%, gdy ogólne dochody zwyczajne skarbu wzrosły o 43,5%.

Wyniki finansowe monopolu wódczanego w ostatnich 10-ciu latach były następujące (w miljonach rubli):

| *w roku* | *Przychód brutto* | *Czysty zysk* | *Zysk w % %* | *Zysk na 1 wiadrze rb.* |
|---|---|---|---|---|
| 1902 | 488,0 | 345,9 | 70,9 | 5,49 |
| 1903 | 541,0 | 387,3 | 71,5 | 5,55 |
| 1904 | 547,0 | 386,7 | 70,7 | 5,50 |
| 1905 | 612,5 | 441,2 | 73,7 | 5,88 |
| 1906 | 696 0 | 506,4 | 72,7 | 5,92 |
| 1907 | 706 5 | 510,4 | 72,6 | 5,87 |
| 1908 | 708,8 | 509,3 | 71,9 | 5,92 |
| 1909 | 720,4 | 527,1 | 73,2 | 6,25 |
| 1910 | 764,4 | 574,5 | 75,2 | 6,42 |
| 1911 | 782,1 | 597,6 | 76,4 | 6,52 |

**Handel persko rosyjski.** Administracja belgijska urzędu celnego w Persji ogłosiła dane o handlu zagranicznym Persji za rok 1911/12 (od 21 marca). W okresie sprawozdawczym obrót ogólny handlowy powiększył się o 15,23%. W przywozie do Persji pierwsze miejsce zajmuje Rosja (267 mil. kranów), dalej Anglja (220 mil. kr.), Turcja (21 mil. kr.), Niemcy (16,6 mil. kr.) i t. d. Również pierwsze miejsce zajmuje Rosja w wywozie perskim (284 mil. kr.); dalej idą Anglja (55,4 mil.). Turcja (37,8 mil.). Włochy (10,4 mil.) i t. d. Bilans handlowy Rosji z Persją układa się biernie. Przewyżka wartości przywozu nad wywozem wyraża się za r. 1911/12 sumą 3,3 mil. rb. (za r. 1910/11—8,5 mil. rb.). Wzrósł przywóz do Persji następujących towarów rosyjskich: cukru (+1,9 mil. rb.), wyrobów bawełnianych (+1,8 mil. rb.), herbaty (+1,9 mil. rb.), mąki (+2,1 mil. rb.).

**Wypadki nieszczęśliwe w kopalniach węgla w Zagłębiu Dąbrowskim.** W № 18 „Przegl. Górn. Hutn." znajdujemy dane o wypadkach w Dąbrowskich kopalniach węgla kamiennego w r. 1911. W roku tym było wypadków zakończonych: zupełnem wyzdrowieniem—3.126 (w r. 1907 — 5.959); niezdolnością do pracy częściową 186 i zupełną 2 (w r. 1907—535 i 4) i śmiercią — 48 (w r. 1907 — 59). Na 1.000 wypadków przypada: 140,36 zakończonych wyzdrowieniem zupełnem, 8,49 zakończonych niezdolnością do pracy zupełną lub częściową i 2,16—zakończonych śmiercią. Na 100.000 centnarów metrycznych wydobytego węgla przypada wypadków nieszczęśliwych: zakończonych śmiercią 0,08 zakończonych niezdolnością do pracy —0,32 i zakończonych wyzdrowieniem zupełnem—5,42.

**Rynek cynkowy w r. 1912** ujawnia bardzo mocny nastrój: przytem cynk w obrotach gotówkowych notowano drożej od cynku na dostawy. Świadczyłoby to o pewnym braku zaofiarowania kruszcu gotowego, co poczęści przypisać można manewrom spekulacyjnym.

Pomimo znacznego wzrostu cen, wytwórczość rynku wzrasta stosunkowo wolno:

| *Lata* | *Przeciętne ceny w Londynie* | *wytwórczość wszechświatowa* |
|---|---|---|
| 1907 | 172 Ł 12 sh. 9 d | 102.400 |
| 1908 | 133 „ 2 „ 6 „ | 113.300 |
| 1909 | 134 „ 15 „ 6 „ | 113.900 |
| 1910 | 155 „ 6 „ 2 „ | 115.700 |
| 1911 | 192 „ 7 „ 0¾ „ | 118 200 |

W czasie strajku robotników dokowych w Anglji ceny cynku w Londynie doszły do 220 Ł.

Ceny cynku Standard w Londynie w r. b. były następujące:

| | *1912 z dostawą zaraz* | *1912 z dostawą za 3 miesiące* | *1911 z dostawą zaraz* |
|---|---|---|---|
| 31 stycznia | 194 10 0 | 192 5 0 | 200 10 0 |
| 29 lutego | 193 5 0 | 189 5 0 | 193 0 0 |
| 30 kwietnia | 211 0 0 | 208 0 0 | 193 10 0 |
| 31 maja | 200 0 0 | 195 0 0 | 208 10 0 |
| 30 czerwca | 209 0 0 | 203 15 0 | 195 1 0 |

**Bierny bilans handlowy Austrji.** Świeżo ogłoszone dane urzędowe o handlu zagranicznym Austrji w pierwszym półroczu r. b. wykazują dalsze pogorszenie bilansu handlowego, który od pewnego już czasu układa się dla Austrji niepomyślnie. W okresie sprawozdawczym obroty handlowe i bilans tak się przedstawiały (w miljonach koron):

| *Wartość* | *Surowce* | *Półwyroby* | *Wyroby* | *Razem* |
|---|---|---|---|---|
| Przywozu | 1009 | 277 | 479 | 1766 |
| Wywozu | 416 | 241 | 567 | 1225 |
| Bilans | —593 | —36 | +88 | —541 |

Jak widać z powyższego, bierność bilansu wynika ztąd, że przywóz surowców i półwyrobów wzrasta i przewyższa wywóz tychże towarów; handel towarami gotowymi daje bilans czynny (+88 mil. k.). W rezultacie jednak bilans ogólny daje (629—88) 541 mil. koron niedoboru. Bierność bilansu handlowego za ten sam okres czasu r. 1911 wyrażała się sumą 343 mil. koron.

**Przedsiębiorstwo obce w przemyśle naftowym galicyjskim.** Towarzystwa niemiecko-angielskie, operujące w Galicji, zdobywają coraz bardziej przewagę nad przemysłem naftowym galicyjskim. W dniu 1 maja zaczęło działać anglo-berlińskie tow. naftowe z kapitałem 90 mil. kor., z czego jest 30 mil. koron akcji pierwszeństwa uprzywilejowanych do 7% diwidendy Za akcje uprzywilejowane nabyto cztery rafinerje, a mianowicie „Trzebinię". tow. „Austrja", rafinerję w Peczyniżynie i Marisch Schönberg. Za akcje zwyczajne kupiono towarzystwa: „Premier Petroleum", „Central Carpathian Oil Co", „Amalgamated Pipelines" oraz „Erdoelwerke Galizien", oraz 80% akcji tow-a dla handlu produktami mineralnymi „Olex". Część kapitału w wysokości 12 mil. zarezerwowano na dalsze zakupna i inwestycje. Przez zakupno tow. rurociągowych kapitał zagraniczny uzależnił od siebie więcej, niż połowę produkcji krajowej. Lwowska „Gazeta wieczorna" z tego powodu pisze:

„Nie ulega kwestji, że nowa grupa będzie punktem krystalizacji dla dalszego rozwoju stosunków naftowych. Ciało tak wielkie posiada naturalną tendencję wchłaniania w siebie przedsiębiorstw mniejszych. Tak np. już obecnie likwiduje austrjackie Towarzystwo akcyjne dla przemysłu naftowego wskutek tranzackji „Deutsche Erdoelaktiengesellschaft" z „Premier Oil and Pipeline Co Ltd." w Londynie. Przemysł naftowy galicyjski wchodzi obecnie w nową fazę, która zapoczątkowała przesunięcie w własnościach krajowych. Dziś wiadomo nam tylko, że zna-

czna część skarbów, ukrytych w ziemi galicyjskiej, przeszła w obce ręce. Jednak trzeba przyznać, że „wywłaszczenie“ to nastąpiło nie tyle z powodu braku kapitałów, ile z powodu wrodzonej nam bierności i braku rozwiniętego zmysłu przemysłowego. Przypuszczać należy, że pomoc rządu, interesowanego w naszym przemyśle, którego celem bezwarunkowo będzie podtrzymanie interesów krajowych producentów, będzie stanowić wielkie oparcie przed przejściem dalszych objektów w ręce polskie“.

## WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

**W Ogrodzieńcu, na terytorjum cementowni,** kilku uzbrojonych w rewolwery bandytów napadło w nocy na dyrektora cementowni Bergera, któremu zrabowali pugilares z pieniędzmi, oraz zegarek.

**Konsorcjum banków petersburskich** przystępuje do zakupu całego bloku fabryk cukru, wyrabiających mączkę i rafinerję. W konsorcjum uczestniczą: bank petersburski, międzynarodowy bank dla handlu zawnętrznego, bank azowsko doński i syberyjski. Nabyte być mają piaskownie i rafinerje, należące do Tow. Aleksandrowskiego i mączkarnie Tow. Koriukowieckiego. Cena nabycia 53 miljony rubli.

**W kijowskim instytucie handlowym** utworzone będzie w r. b. specyalne seminaryum cukrownicze dla studentów, pragnących się poświęcić cukrownictwu.

**Nowa cementownia.** Organizuje się Tow. akc. przemysłu cementowego p. f. „Wiek“, w celu budowy i eksploatacyi cementowni w gminie Ogrodzieniec (w pow. Olkuskim). Kapitał zakładowy 1.500.000 rb.

**Złączenie się cementowni.** Nowo zorganizowane Tow. akc. cementowni p. f. „Morawin“, po szczegółowych studyach uznało za najkorzystniejsze dla zawiązującego się przedsiębiorstwa przekazanie zebranego kapitału i wybranych gruntów pod kierunek istniejącego Tow. akcyjnego „Firlej“. Towarz. „Firlej“ podnosi swój kapitał zakładowy do 1.750.000 rb. i przejmuje na własność wszystkie prawa Tow. „Morawin“ wypuszczając na takąż sumę bezimienne akcye nowej emisyi. „Firlej“ wkłada do budowy i swój kapitał w sumie rb. 250.000. Budowa fabryki rozpocznie się z wiosną r. b. według ostatnich wzorów technicznych, z piecami rotacyjnymi, z zastosowaniem mokrej fabrykacyi, przy rocznej produkcyi 400.000 beczek. A że cementownia w Lublinie produkuje obecnie 200.000 cała przeto produkcya Tow. „Firlej“ wyniesie rocznie 600.000 beczek. Do komitetu budowy wchodzą: obecny Zarząd Tow. „Firlej“, pp. prezes J. Żelisławski, inż. G. Grodziński i dyrektor K. Radkiewicz; z grupy zaś Morawińskiej pp. hr. Ed. Scipio del Campo, J. Drecki i M. Morawski.

**Otwieranie zakładów przemysłowych.** Rada Ministrów zaaprobowała w zasadzie opracowany przez Ministerjum Handlu i Przemysłu dla izb prawodawczych projekt „Przepisów o budowie i otwieraniu zakładów przemysłowych“. Przepisy te mają na celu ułatwienie otwierania nowych fabryk, które nie grożą niebezpieczeństwem ludności okolicznej, a zarazem obronę interesów ludności od szkód, jakie mogą jej wyrządzić niektóre fabryki, postawione w nieodpowiedniem miejscu lub zbudowane bez uwzględnienia odpowiednich środków bezpieczeństwa.

**Uchwały Ogólnego Zebrania Cementowni „Wołyń“,** zapadłe na posiedzeniu d. 1 b. m-ca. Uchwalono mianowicie między innemi kontrakt, zawarty przez Towarzystwo „Wołyń“ z Głównym Zarządem inżenierji na dostawę około 5.000.000 beczek cementu dla Warszawskiego i Wileńskich Wojennych Okręgów oraz na budowę nowej fabryki cementu na Litwie. Zaakceptować umowę Towarzystwa „Wołyń“ z Akc. Tow. Fabryki Cementu „Wysoka“, oraz Fabryką Cementu „Grodziec“ odnośnie bez pośredniego udziału tych fabryk w powyżej wymienionej ustawie rządowej. Zaakceptować przedsięwzięte przez Zarząd jeszcze w miesiącu Czerwcu r. b. powiększenie fabryki cementu w Zdołbunowie o 400.000 beczek, której produkcja z początkiem roku przyszłego wynosić będzie miljon (1,000,000) beczek rocznie, oraz aprobować przedstawiony na ten cel preliminarz, wynoszący 875,000 rubli, jak również zatwierdzić wypłacone zadatki na zamówione maszyny i dokonane już wydatki na nowe budynki. Upoważnić Zarząd do bezwłocznego podjęcia budowy nowej fabryki cementu na Litwie z produkcją 600,000 beczek rocznie, której otwarcie nastąpić winno w końcu roku przyszłego, t. j. w terminie określonym przez kontrakt rządowy, zawarty z Towarzystwem „Wołyń“. Upoważnić Zarząd do wyjednania prawa powiększenia kapitału Towarzystwa Akcyjnego „Wołyń“ do (4,000,000 rb. w akcjach na okaziciela, na pokrycie wydatków, związanych z budową nowej fabryki cementu na Litwie oraz powiększeniem fabryki w Zdołbunowie.

**W ministerjum skarbu** przystąpiono do całkowitej rewizyi obowiązującej ustawy stemplowej i w tym celu utworzono specyalną komisyę pod przewodnictwem prof. Cytowicza. Rosyjska ustawa stemplowa z r. 1874, przerobiona w r. 1900, dziś jest już przestarzała. Nie zawierając w sobie żadnej kwalifikacyi aktów i dokumentów, podlegających opłacie stempla, ustawa ta wylicza je bez wszelkiego systemu, wskutek czego musiano osobno zrobić ich spis alfabetyczny, nie przewidujący wszakże wielu wypadków opłaty. Komisya prof. Cytowicza ułoży projekt nowej ustawy stemplowej na zasadach, przyjętych już za granicą, mianowicie podzieli opłaty na dwa osobne działy; stemple od osób, zwracających się do instytucyi urzędowych, i stemple od obiegu wartości (Umsatzsteuer). Oba działy, dziś ze sobą pomieszane, różnić się będą sposobem opłaty i kar, a nadto będą ściśle rozklasyfikowane, w celu uniknięcia licznych dziś wątpliwości.

**Ministerjum handlu i przemysłu** opracowało już ostatecznie projekt prawodawstwa akcyjnego i złoży go IV-ej Dumie na początku sesyi. Wszystkie nowo powstające towarzystwa akcyjne według tego projektu będą mogły rozpoczynać działalność po spełnieniu uproszczonych formalności regestracyjnych, bez potrzeby wyjednywania, jak dziś, osobnych koncesyi, zatwierdzanych Najwyżej na przedstawienie rady ministrów.

Ten uproszczony tryb zakładania nowych towarzystw akcyjnych dozwolony będzie jednak pod warunkiem, że w ustawach towarzystw zawierać się będą prawem przewidziane ograniczenia, dotyczące nabywania nieruchomości i składu osobistego zarządów (chodzi tu głównie o żydów i cudzoziemców). Dla towarzystw akcyjnych, pragnących posiadać pod tym względem szersze ulgi, zachowany być ma dotychczasowy tryb koncesyjny.

**Międzynarodowa wystawa browarnicza.** W Londynie w czasie od 19 do 25 października r. b. odbędzie się 34 a międzynarodowa wystawa browarnicza w połączeniu z konkursami słodu, jęczmienia, piwa i t. d.

**Wystawy w Rosji w r. 1913.** Ministerjum Handlu i Przemysłu zamierza zorganizować w r. 1913 następujące wystawy:

wszechrosyjską rzemieślniczą i fabryczną w Moskwie;

wystawę międzynarodową ogrodnictwa w Petersburgu;

czwartą międzynarodową wystawę samochodów w Petersburgu;

przemysłowo-rolniczą w Kijowie;

wszechrosyjską hygieniczną w Peterburgu;

międzynarodową wystawę statków motorowych, żeglugi i budowy statków w Petersburgu.

**W majątku Włodawiec** powstaje fabryka wyrobów blaszanych i naczyń emaljowanych p. n. „Tow. akc. Włodawiec“ z kapitałem zakładowym 600.000 rb.

Redaktor i wydawca Dr. **Stanisław Weil.** Druk A. Thiella, Grzybowska 43.